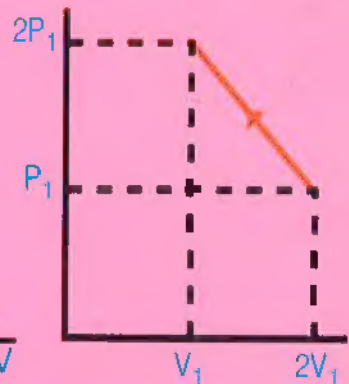
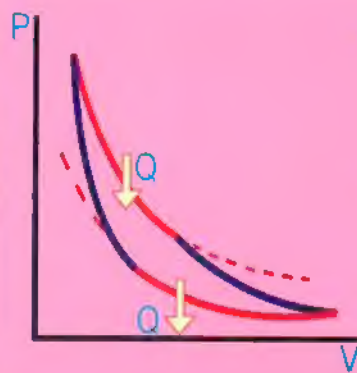
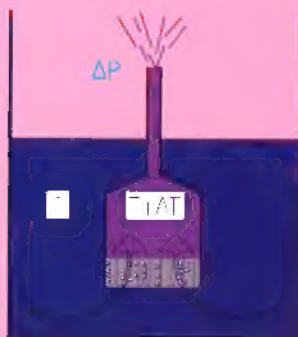


الاستاذ الدكتور
فلام حسن حسين

مبادئ الترموديناميك



مبادئ الترموديناميك

الأستاذ الدكتور
فلام حسن حسين
كلية العلوم - جامعة بابل

الطبعة الثانية مزيّدة ومنقّحة

2012



مفردات كتاب مبادئ الترموديناميك

ث	مقدمة الطبعة الثانية.....
ش	مقدمة الطبعة الأولى.....

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

5	1-1 مقدمة.....
6	2-1 ضغط الغاز.....
8	1-2-1 مقياس الضغط الجوي.....
13	3-1 حجم الغاز.....
13	4-1 درجة الحرارة وكمية الحرارة.....
14	5-1 قانون الصفر للترموديناميك.....
17	6-1 قوانين الغاز.....
18	1-6-1 قانون بويل.....
20	2-6-1 قانون شارل أو قانون غاييلوساك.....
23	3-6-1 قانون افوكادرو.....
27	7-1 قانون الغاز المثالي.....
30	8-1 الغاز المثالي وثابت الغاز.....
34	9-1 قانون دالتون للضغط الجزئية.....
39	أمثلة الفصل الأول.....

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

1-2 مقدمة.....	49
2-2 النظرية الحركية للغازات.....	49
3-2 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات	52
4-2 الضغط.....	56
5-2 درجة الحرارة والطاقات الحركية.....	59
6-2 سرع الجزيئات.....	61
7-2 توزيع السرع الجزيئية.....	61
8-2 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات	65
1-8-2 قانون بويل.....	65
2-8-2 قانون شارل.....	65
3-8-2 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو).....	66
9-2 التدفق والانتشار.....	66
10-2 نظرية التصادم.....	69
11-2 متوسط المسار الحر.....	72
12-2 الغاز الحقيقي.....	73
13-2 الشذوذ عن القانون العام للغازات وتأثير قوى التجاذب والتنافر	83
14-2 معاملات القوة.....	87
15-2 التكثيف.....	91
16-2 معادلة فان درفالز.....	91

93.....	1- تصحيح الضغط
94.....	2- تصحيح الحجم
97.....	17-2 الخصائص الأساسية لمعادلة فان درفالز
98.....	18-2 معادلات الحالة الأخرى
98.....	1- معادلة بيرثلوث
98.....	2- معادلة دايبي راسا
99.....	3- معادلة كامبيرلينك ادينسي
99.....	4- معادلة بياتي وبردكمان
101.....	أمثلة الفصل الثاني

الفصل الثالث

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

113.....	1-3 مقدمة
113.....	2-3 النظام
114.....	1-2-3 النظام المفتوح
114.....	2-2-3 النظام المغلق
115.....	3-2-3 النظام المعزول
116.....	3-3 الطاقة والحرارة والشغل
118.....	4-3 القانون الأول للثرموديناميك
120.....	5-3 الصيغة الرياضية للقانون الأول للثرموديناميك
122.....	6-3 دوال الحالة وصفاتها الرياضية
125.....	7-3 أنواع العمليات الثرموديناميكية

- 8-3 التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط 128
- 9-3 السعات الحرارية 132
- 10-3 تجربة جول و ثومسون 136
- 11-3 القانون الأول للثرموديناميك 140
- 12-3 التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة
والتمدد الرجوعي الادياباتيكي (الكظيم) 141
- 13-3 أنواع الشغل 146
- 14-3 الشغل الرجوعي والشغل غير الرجوعي 148
- أمثلة الفصل الثالث 153

الفصل الرابع الكيمياء الحرارية Thermochemistry

- 1-4 مقدمة 167
- 2-4 حرارة التفاعل الكيميائي 168
- 3-4 حرارة التفاعل بثبوت الحجم وثبوت الضغط 169
- 4-4 قانون هيس 172
- 5-4 المحتوى الحراري للتكوين (انثالية التكوين) 175
- 6-4 حرارة الاحتراق 178
- 7-4 حرارة المحلول 179
- 8-4 المحتوى الحراري وطاقات الأواصر 185
- 9-4 حرارة التعادل 190
- 10-4 تأثير درجة الحرارة على الانثالية 190
- 11-4 المسعرية 194

12-4	أنواع المساع	197
13-4	العلاقة ما بين ΔH و ΔU	198
200	أمثلة الفصل الرابع	

الفصل الخامس

القانون الثاني للثرموديناميك

Second Law of Thermodynamics

1-5	مقدمة	213
2-5	العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية	213
3-5	الانتروبي	217
4-5	الدورة الثرموديناميكية	220
5-5	القانون الثاني للثرموديناميك	221
6-5	الانتروبي كدالة للحالة و انتروبي الغاز المثالي	226
7-5	الانتروبي كدالة للضغط ودرجة الحرارة	232
8-5	الأهمية الفيزيائية والأساس الجزيئي للانتروبي	233
9-5	دورة كارنوت	237
10-5	الماكينة الحرارية والمضخة الحرارية	243
11-5	كفاءة الماكينة	245
12-5	الثلاجة المنزلية	246
13-5	المضخات الحرارية	249
14-5	شروط الاتزان	252
15-5	طاقة كيبس	255
16-5	طاقة هلمهولتز	257
17-5	التفسير الجزيئي لطاقة كيبس	258

261	18-5 طاقات كيبس للتكوين
263	19-5 طاقة كيبس والشغل الرجوعي
266	20-5 علاقات ماكسويل
270	21-5 الضغط الفعال والنشاطية
272	22-5 معادلة كيبس و هلمهولتز
274	أمثلة الفصل الخامس

الفصل السادس

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

285	1-6 مقدمة
286	2-6 الفرق بين حساب انثالبية التفاعل وانتروبية التفاعل
287	3-6 نظرية نير نست الحرارية
289	4-6 درجات الحرارة الواطة جدا
292	5-6 القانون الثالث للدينمية الحرارية
293	6-6 الانتروبيات المطلقة
295	7-6 انتروبي تحول الحالة (تغير الطور) عند درجة حرارة التحول
297	8-6 الانتروبي المتبقية
299	9-6 انتروبي تمدد الغاز المثالي
301	10-6 تغير الانتروبي مع درجة الحرارة
302	11-6 قياس الانتروبي
305	12-6 القانون الرابع للثرموديناميك
308	أمثلة الفصل السادس

الفصل السابع الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

317.....	1-7 مقدمة
317.....	2-7 حالات المادة
319.....	3-7 نظرية السوائل
320.....	4-7 المقارنة العيانية بين الغازات والسوائل والمواد الصلبة
321.....	5-7 تغيرات الحالة والتغير بالإنثالبية
322.....	6-7 الخواص العامة للسوائل
324.....	1-6-7 الشد السطحي
333.....	2-6-7 اللزوجة
338.....	7-7 قوى التجاذب بين الجزيئات
344.....	8-7 البلورات السائلة
348.....	أمثلة الفصل السابع

الفصل الثامن

اتزانات الأطوار

Phase Equilibria

357.....	1-8 المقدمة
358.....	2-8 استقرارية الأطوار
360.....	3-8 التوازن في الأطوار
361.....	4-8 حدود الطور
363.....	5-8 مخططات اتزان الأطوار
365.....	6-8 مخطط الأطوار لنظام الماء
367.....	7-8 منحني الأطوار لنظام ثاني أكسيد الكربون

369	8-8 منحني الأطوار لنظام الهليوم
370	9-8 قاعدة الأطوار
371	1-9-8 عدد درجات الحرية
372	2-9-8 عدد المكونات
373	3-9-8 عدد الأطوار
376	10-8 اشتقاق قاعدة الطور
378	11-8 تطبيقات قاعدة الطور
381	أمثلة الفصل الثامن

الفصل التاسع

أنظمة المكون الواحد

One – Component Systems

395	1-9 مقدمة
396	2-9 تأثير الحرارة على تغيرات الطور
401	3-9 طبيعة الاتزان لتغيرات الطور
401	1-3-9 اتزانات سائل - غاز
404	4-9 تأثير درجة الحرارة على الضغط البخاري
408	5-9 قياس درجة غليان السوائل تحت ضغط مختلفة
408	6-9 قياس الضغط البخاري
411	7-9 معادلة كلايرون
413	8-9 معادلة كلازيوس وكلايرون
415	9-9 علاقة تروتون الوصفية
417	10-9 علاقة هلمهولتز الوضعية
418	أمثلة الفصل التاسع

الفصل العاشر الأنظمة متعددة المكونات

Multicomponent Systems

429	1-10 مقدمة
430	2-10 الأنظمة ثنائية المكون
431	1-2-10 مخططات الضغط - مكونات
433	2-2-10 مخططات درجة الحرارة - مكونات
436	3-10 عملية التقطير
437	1-3-10 التقطير البسيط
439	2-3-10 التقطير التجزيئي
441	3-3-10 التقطير البخاري
444	4-3-10 التقطير تحت ضغط مخجل
445	4-10 مخطط الطور للتقطير البسيط
446	5-10 مخطط الطور للتقطير التجزيئي
447	6-10 التقطير التجزيئي للنفط الخام
450	7-10 المحاليل ثابتة درجة الغليان
453	8-10 الأنظمة ثلاثية المكون
457	أمثلة الفصل العاشر

الفصل الحادي عشر

المحاليل

Solutions

467	1-11 مقدمة
468	2-11 تكون المحلول
469	3-11 تركيب المحاليل
472	4-11 ترموديناميكية المحاليل المخففة عند مزج المذاب والمذيب

476.....	5-11 الكميات المولارية الجزيئية
477.....	6-11 الحجم المولاري الجزيئي
482.....	7-11 المحاليل المثالية والمحاليل غير المثالية
483.....	8-11 خصائص المحاليل المثالية
488.....	9-11 الضغط البخاري للمحول المثالي
491.....	10-11 قانون راؤولت
493.....	11-11 قانون هنري
494.....	12-11 المحاليل غير المثالية
495.....	13-11 الانحرافات الموجبة والسالبة عن السلوك المثالي
498.....	أمثلة الفصل الحادي عشر

الفصل الثاني عشر

الخواص الترابطية للمحاليل

Colligative Properties of Solutions

509.....	1-12 المقدمة
509.....	2-12 الذوبانية
512.....	3-12 الجهد الكيميائي
515.....	4-12 المحاليل الثنائية
517.....	5-12 محاليل الغازات في السائل
523.....	6-12 الخصائص الترابطية
526.....	1-6-12 الانخفاض في الضغط البخاري
532.....	2-6-12 الارتفاع في درجة الغليان
539.....	3-6-12 الانخفاض في درجة الانجماد
544.....	4-6-12 الضغط التناضحي
549.....	أمثلة الفصل الثاني عشر

الفصل الثالث عشر التوازن الكيميائي Chemical Equilibrium

561.....	1-13 المقدمة.....
562.....	2-13 اتجاه التفاعل الكيميائي
566.....	3-13 الاتزان الكيميائي المتجانس و الاتزان الكيميائي غير المتجانس
567.....	4-13 قانون فعل الكتلة.....
569.....	5-13 الكتلة الفعالة وثابت الاتزان
572.....	6-13 ثابت التوازن
574.....	7-13 طاقة كيبس والتوازن الكيميائي
575.....	8-13 العلاقة الرياضية بين K_P و K_C
577.....	9-13 طاقة كيبس والتوازن الكيميائي
580.....	10-13 تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان.....
582.....	11-13 قاعدة ليه شاتليه
584.....	12-13 تطبيقات قاعدة ليه شاتليه.....
587.....	13-13 تأثير تغير الظروف على ثابت الاتزان وموقع الاتزان
588.....	1-13-13 التركيز
589.....	2-13-13 الضغط.....
591.....	3-13-13 الحجم.....
592.....	4-13-13 درجة الحرارة.....
592.....	5-13-13 العامل المساعد
595.....	14-13 بعض الحالات الخاصة من ثابت الاتزان.....
597.....	أمثلة الفصل الثالث عشر.....

الفصل الرابع عشر
الثرموديناميك الإحصائي
Statistical Thermodynamics

615	1-14 مقدمة
616	2-14 الحالة العيانية والحالة المجهرية
619	3-14 الفرق ما بين الثرموديناميك الكلاسيكي والثرموديناميك الاحصائي
621	4-14 مستويات الطاقة الجزيئية وتوزيع بولتزمان
626	5-14 طريقة لاكرانج
627	6-14 تقريب سترلنك
630	7-14 تعيين الثابتين (β) و (α)
635	8-14 دالة التجزئة الجزيئية وتفسيرها
636	9-14 حساب دالة التجزئة
637	1-9-14 حساب دالة التجزئة الانتقالية
639	2-9-14 حساب دالة التجزئة الدورانية
640	3-9-14 حسابات دالة التجزئة الاهتزازية
641	10-14 دالة التجزئة للغاز أحادي الذرة-حساب الطاقة والانتروبي
643	11-14 انتروبي الغاز ثنائي الذرة
644	12-14 الاحتمالية الإحصائية والانتروبي
648	13-14 دالة التجزئة والدوال الدينامية الحرارية الأخرى والطاقة الداخلية
648	1-13-14 طاقة هلمهولتز
648	2-13-14 طاقة كيبس
649	3-13-14 السعة الحرارية
651	14-4 دالة التجزئة وقانون الثرموديناميك الثالث
653	15-14 دالة التجزئة وثابت الموازنة للتفاعل العكسي
658	أمثلة الفصل الرابع عشر
667	الملاحق
673	المراجع

مقدمة الطبعة الثانية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَقُلْ أَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ ﴾

صدق الله العلي العظيم

بعد نفاذ النسخ المطبوعة في الطبعة الأولى وزيادة الطلب على كتاب (مبادئ الترموديناميك) تم التوكل على الله بالشروع للأعداد للطبعة الثانية. تم إجراء تصحيح للأخطاء المطبعية التي ظهرت في الطبعة الأولى إضافة إلى إجراء بعض الإضافات الضرورية.

أتمنى من الله أن أكون قد وفقت بذلك ومن الله التوفيق.

فلاح حسن حسين

آذار 2012



مقدمة الطبعة الأولى

يعتمد هذا الكتاب (مبادئ الترموديناميك) بوصفه كتاباً منهجياً لطلبة الصفوف الثانية لاقسام الكيمياء في كليات العلوم في الجامعات العراقية وهو المنهج المتبع نفسه في اقسام الكيمياء في كليات التربية. وقد لاحظت من خلال قيامي بتدريس مادة الكيمياء الفيزيائية في الجامعات العراقية وبعض الجامعات العربية وجود نفور عند أغلب الطلبة من هذه المادة ووجدت ان السبب هو وجود ضعف في فهم مادة الرياضيات وينعكس ذلك سلباً على تقبل الطلبة لمادة الكيمياء الفيزيائية، لذلك تم اعتماد اسلوب مبسط في تأليف الكتاب بحيث يمكن استيعابه بسهولة وبالاكتفاء على المعلومات الاساسية في مادة الرياضيات والتي تعلمها الطالب خلال دراسته في المرحلة الاعدادية.

يشمل الكتاب اربعة عشر فصلاً يبدأ من الخواص العامة للغازات وقوانينها المختلفة ومن ثم القوانين الاربعة للترموديناميك وبعدها تم الانتقال الى السوائل وخواصها ثم المحاليل وخواصها المختلفة والعلاقات الترموديناميكية لها. لقد تم في الفصل الرابع عشر توضيح فكرة اساسية عن الترموديناميك الاحصائي وعن الخواص العيانية والخواص المجهرية.

لقد تم وضع عشرة امثلة محلولة في نهاية كل فصل من الفصول وتم اعتماد الوحدات بأنظمة مختلفة لكي يتعود الطالب على استخدام أنظمة الوحدات المختلفة.

ويعد هذا الكتاب مصدرا مهما لطلبة الدراسات العليا الذين يدرسون مادة الترموديناميك كما يعد كذلك مصدرا مهما لطلبة اقسام الفيزياء والهندسة وعلم المواد والصيدلة الذين يدرسون مادة الترموديناميك الكلاسيكي والترموديناميك الاحصائي.

اتمنى ان اكون قد ساهمت مساهمة متواضعة في رفد المكتبة العربية باحد المصادر العلمية، ومن الله التوفيق.

المؤلف

تشرين الأول 2011

الفصل الأول

CHAPTER ONE

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

Introduction	1-1 مقدمة
Gas Pressure	2-1 ضغط الغاز
The Barometer	1-2-1 مقياس الضغط الجوي
Gas Volume	3-1 حجم الغاز
Temperature and Heat	4-1 درجة الحرارة وكمية الحرارة
Zeroth Law of Thermodynamics	5-1 قانون الصفر للثرموديناميك
The Gas Laws	6-1 قوانين الغاز
Boyle's Law	1-6-1 قانون بويل
Charles's Law or Gay-Lussac's Law	2-6-1 قانون شارل أو قانون غاي لوساك
Avogadro's Law	3-6-1 قانون أفوكادرو
The perfect Gas Law	7-1 قانون الغاز المثالي
Ideal Gas and Gas Constant	8-1 الغاز المثالي وثابت الغاز
Dalton's Law of Partial Pressures	9-1 قانون دالتون للضغوط الجزئية
Examples	أمثلة

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

(1) مقدمة Introduction

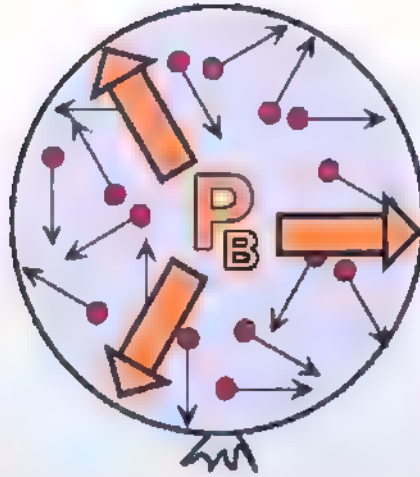
المشاهدات التجريبية للغازات تبين أن الغاز ليس له حجم ثابت، وليس له شكل ثابت حيث أن دقائقه تملأ الإناء الذي توضع فيه مهما كان حجمه ومهما كان شكله. إن سبب ذلك يعود إلى أن دقائق الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً وبصورة عشوائية، وإن المسافات البينية بينها كبيرة بما فيه الكفاية إلى الحد الذي لا يمكن إعاقة حركتها نتيجة للتجاذب الموجود بين هذه الدقائق.

الكثافة القليلة للغازات عند مقارنتها مع الحالة السائلة والصلبة دليل آخر على أن المسافات بين دقائقها كبيرة جداً. إن مول واحد من الم السائل عند 100م وتحت ضغط 1 جو يشغل حجماً وقدره 18.8سم³ بينما تحتل الكمية نفسها من بخار الماء وعند الظروف نفسها المذكورة حجماً قدرة 30200سم³، أي أن حجم الكمية نفسها من الغاز أكبر بكثير من 1600 مرة من حجم السائل في الظروف نفسها.

من الخواص المميزة للغازات بأنها تتصرف (تقريباً) بنفس الطريقة عند تغير الضغط أو درجة الحرارة وبهذه الخاصية تختلف تماماً عن المواد السائلة والصلبة.

2-1 ضغط الغاز Gas Pressure

الضغط هو القوة المسلطة على وحدة المساحة، والغاز يسلط قوة من قبل دقائقه (جزيئات كانت أو ذرات أو أيونات) تضغط على جدار الإناء الذي تحتويه. تتحرك دقائق الغاز داخل المنطاد بسهولة وبحرية وتحصل اصطدامات كثيرة جدا (يصل عددها الى الاف البلايين من التصادمات في منطاد صغير خلال الثانية الواحدة)، وتكون هذه التصادمات بين دقائق الغاز وكذلك بين الدقائق وجدار المنطاد (لاحظ الشكل 1-1). إن قوة تأثير كل تصادم منفرد تكون صغيرة جدا حيث لا يمكن قياسها بسهولة. ولكن لهذا العدد الهائل من التصادمات قوة معتبرة يمكن قياسها وهذه هي التي تمثل ضغط الغاز داخل المنطاد. يمثل P_B الضغط الداخلي الذي يولده الغاز.



شكل 1-1 ضغط الغاز داخل المنطاد

ولفهم ذلك نتصور أن كمية من غاز معين موجود داخل اسطوانة تحوي على مكبس حر الحركة. لكي نتمكن من المحافظة على وجود الغاز داخل الاسطوانة لابد من وجود ثقل معين نضعه فوق المكبس وليكن وزنه (F) حيث

أنه يمثل القوى المسلطة على المكبس وهذه القوة توازن القوة المسلطة من قبل الغاز لكي ترفع المكبس إلى الأعلى.

إن ضغط الغاز يمثل $(\frac{F}{A})$ حيث أن A تمثل مساحة المقطع العرضي للمكبس.

يعبر عن ضغط الغاز بوحدات الباسكال (Pa) حسب النظام العالمي للوحدات SI وهذا الرمز المستخدم للتعبير الفرنسي عن النظام العالمي للوحدات Le Système International d'Unités. يعرف الباسكال بأنه نيوتن واحد على المتر المربع.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

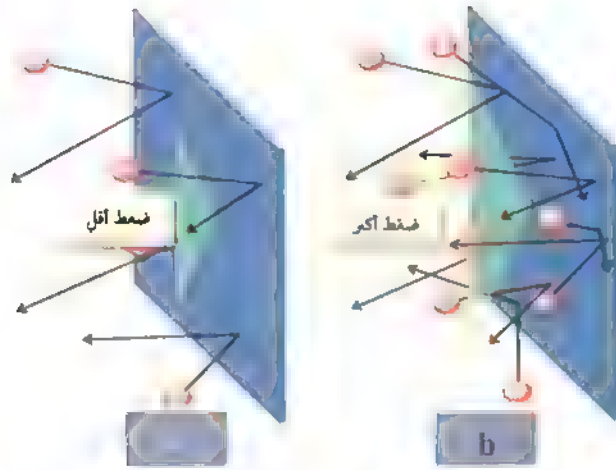
الجدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة ورمز كل وحدة من هذه الوحدات.

جدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة

القيمة العددية	الرمز	اسم الوحدة
1 Nm^{-2}	Pa	Pascal باسكال
10^5 Pa	bar	bar بار
101325 Pa	atm	atmosphere جو
133.322 Pa	torr	Torr تور
133.322 Pa	mmHg	millimeter of mercury ملم زئبق
6.894757 k Pa	psi	pound per square inch باوند انج ²

عدد التصادمات ما بين دقائق الغاز وجدار المحتوي (الإناء الذي يوجد فيه الغاز) هي التي تحدد قيمة ضغط الغاز. الشكل 1-2 يوضح الفرق ما بين الضغط

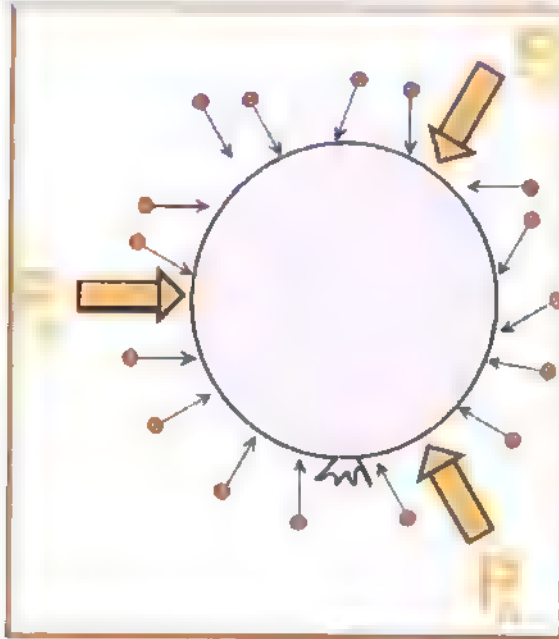
في محتويين، حيث ان عدد التصادمات في المستوى b أكثر من عدد التصادمات في المحتوي a وبذلك يكون الضغط في b اكبر منه في a



شكل 1-2 علاقة عدد التصادمات بالضغط

1-2-1 مقياس الضغط الجوي The Barometer

المثال الذي ذكرناه في الفقرة السابقة حول ضغط الغاز في المنطاد، هنالك ضغط يقابله من الخارج، وهو الضغط الذي يسلطه الهواء الخارجي ويكون تأثيره مقابل تأثير الضغط الداخلي للغاز في المنطاد وكما هو موضح في الشكل 1-3. P_a يمثل الضغط الخارجي الذي تسطه دقائق الهواء على سطح المنطاد.



شكل 1-3 الضغط الجوي

إن عمود الهواء الموجود فوق سطح الأرض يسلط قوة على كل سم² مكافئة لكتلة قدرها 1034 غم وذلك لأنه وحسب قانون نيوتن

$$f = ma \quad 1 - 1$$

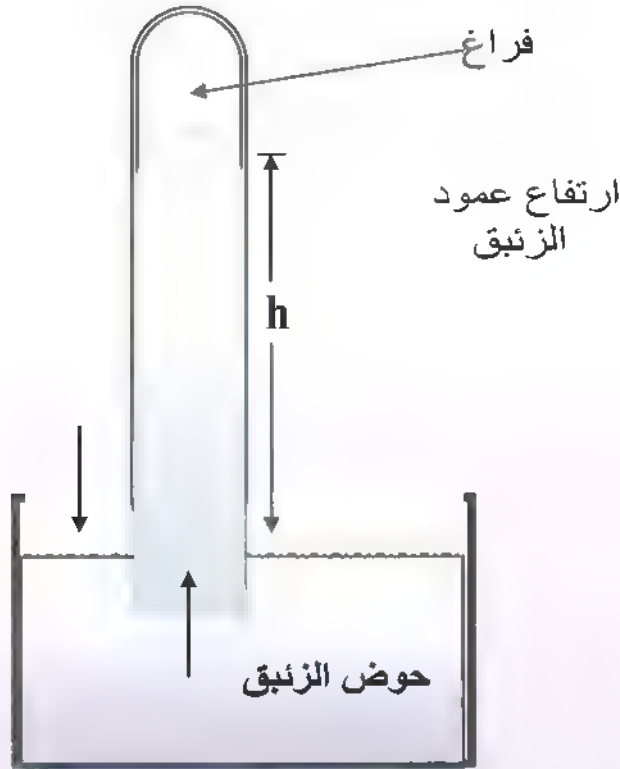
حيث تمثل f القوة المسلطة و m الكتلة و a التعجيل الأرضي
وقدرة 9.8 م ثا⁻²

$$m = \frac{f}{a} = \frac{101375 \text{ Kgm}^{-1}\text{S}^{-1}}{9.8 \text{ ms}} = 10340 \text{ Kgm}^{-2}$$

$$= 1.034 \text{ gcm}^{-2}$$

يحتوي مقياس الضغط الجوي (الباروميتر) على أنبوبة زجاجية عمودية مغلقة من الأعلى ومفرغة من الهواء ومفتوحة من الأسفل ومغمورة بحوض من

السائل. يعمل الضغط الجوي على رفع مستوى السائل داخل الأنبوبة المفرغة ويستمر ارتفاع السائل حتى يتوازن وزن السائل في العمود مع الضغط الجوي. إذا كان السائل المستخدم هو الزئبق فإن السائل سيرتفع داخل الأنبوبة إلى 760 سم وهذا الارتفاع يعود إلى الضغط الجوي القياسي عند مستوى سطح البحر. يوضح الشكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (الباروميتر).



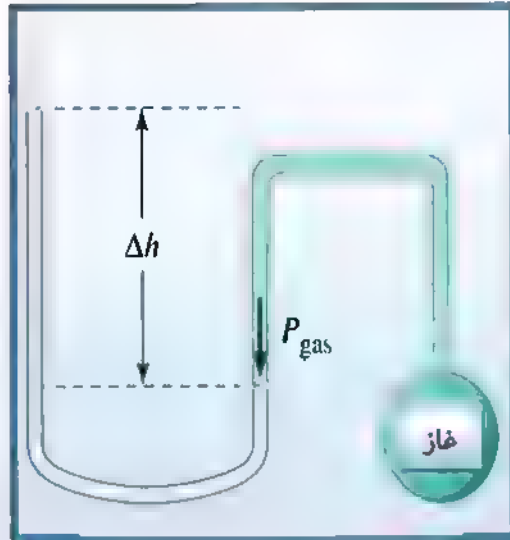
شكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (الباروميتر)

هناك نوع آخر من الأجهزة الخاصة بقياس الضغط وتتكون من أنبوبة زجاجية على شكل الحرف U وتسمى المانوميتر (Manometer)، ويستخدم

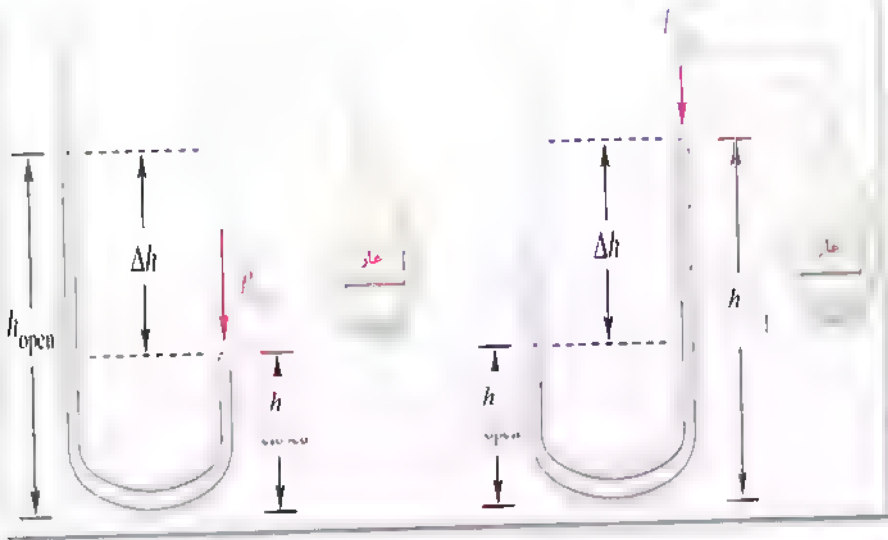
المانوميتر لقياس ضغط الغاز داخل أي محتوى مغلق.

هناك شكلان مختلفان للمانوميتر، كما هو موضح في الشكل 1-5، حيث أن النوع الأول يكون مغلقاً من الطرف الثاني للأنبوبة (لاحظ الشكل 1-5 أ) وبهذا يكون ضغط الغاز بالمحتوى المراد قياس ضغطه مساوياً إلى ρgh

حيث أن ρ تمثل كثافة سائل المانوميتر و g التعجيل الأرضي في حين أن h تمثل الفرق بين ارتفاع السائل في طرفي الأنبوبة. النوع الثاني يكون الطرف الثاني من الأنبوبة مفتوحاً وبذلك يكون ضغط الغاز في المحتوى مساوياً إلى ρgh مضافاً إليه الضغط الجوي إذا كان الضغط في المحتوى الغازي أعلى من الضغط الجوي أو ρgh مطروحاً من الضغط الجوي إذا كان ضغط الغاز في المحتوى أقل من الضغط الجوي وكما موضح بالشكل (1-5 ب).



أ- مانوميتر مغلق النهاية



1- ضغط الغاز اقل من الضغط الجوي 2- ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي

ب- مانومتر مفتوح النهاية

شكل 1-5 أنواع المانومترات

الضغط الجوي الاعتيادي عند مستوى سطح البحر يساوي 1 جو

ويساوي بالوحدات الاخرى كما يأتي:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} \\
 &= 760 \text{ Torr} \\
 &= 1.01325 \text{ bar} \\
 &= 1013.25 \text{ mb} \\
 &= 14.696 \text{ lb/in}^2 \\
 &= 101.325 \text{ N/m}^2 \\
 &= 101.325 \text{ Pa} \\
 &= 101.325 \text{ kpa}
 \end{aligned}$$

١-٣. حجم الغاز: Gas Volume

يعرف حجم الغاز بأنه الفراغ الذي تتحرك فيه دقائق الغاز بحرية. إذا كان لدينا مزيج من الغازات (مثل الهواء الذي هو مزيج من عدة غازات) فإن الغازات المختلفة تحتل نفس الحجم في نفس الوقت طالما أن جميع هذه الغازات بإمكانها التحرك بحرية.

يمكن قياس حجم الغاز بوضعه فوق سحاحة معايرة تسمى سحاحة الغاز Gas burette.

إن الوحدة القياسية للحجم حسب نظام SI هو المتر المكعب (m^3) وفي تخصص الكيمياء يستخدم عادة اللتر (Litre) والملييلتر (ml) milliliter. إن وحدات الستيمتر المكعب (cm^3) أو (cc) تستخدم كذلك وهي مقاربة إلى ملييلتر واحد.

١-4 درجة الحرارة وكمية الحرارة Temperature and Heat

يجب أن نفرق بين درجة الحرارة وكمية الحرارة لأن الخلط بين المفهومين يؤدي إلى خطأ كبير يقع فيه الكثير من الطلبة.

درجة الحرارة تعني قياس معدل سرعة الجزيئات، وبمعنى آخر، عندما نقول أن درجة الحرارة تساوي 100 (بأي وحدة من الوحدات) يعني أن كل جزيئه بإمكانها أن تتحرك بطريقة أسهل وكذلك أسرع من تلك التي تكون درجة حرارتها 50 (يجب أن نتذكر دائماً بأن حركة الجزيئات تتوقف تماماً عند درجة الصفر المطلق، ولو أن الوصول إلى هذه الدرجة يعد مستحيلاً حتى الوقت الحاضر وسنأتي لشرح ذلك بالتفصيل في الفصول القادمة إن شاء الله).

اما كمية الحرارة (q) فإنها تعني انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

هنالك نوعان من الحواجز عند فصل أي النظام عن نظام آخر، فإذا تم فصل نظامين بحاجز نفاذ للإشعاع الحراري Diathermic نلاحظ انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد في حين أن عزل نظامين عن بعضهما البعض بجدار غير نفاذ للإشعاع الحراري (أديباتي) Adiabatic لا نرى أي انتقال للحرارة بين النظامين.

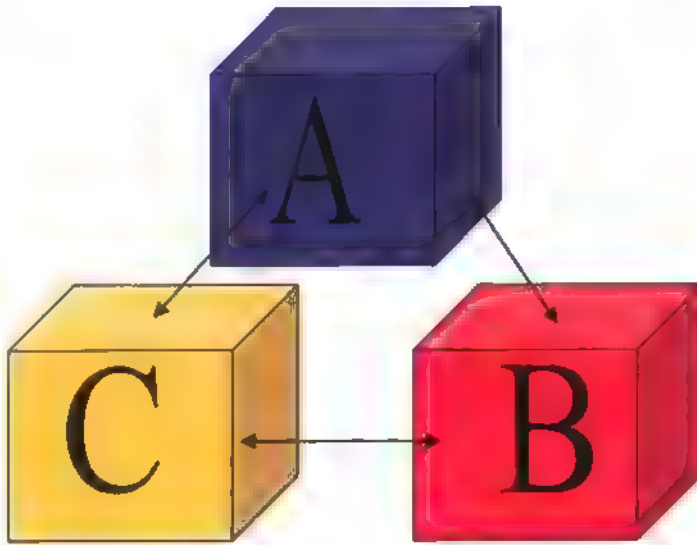
يعبر عن عدم انتقال الحرارة بين نظامين معزولين بجدار نفاذ للإشعاع الحراري بأنه اتزان حراري Thermal Equilibrium.

5-1 قانون الصفر للثرموديناميك: Zeroth Law of Thermodynamics

قانون الصفر للثرموديناميك كغيره من قوانين الثرموديناميك الأخرى يعتمد على الملاحظة. يعتمد هذا القانون على الملاحظتين الآتيتين:

نفرض أن لدينا النظام A وكان في حالة اتزان حراري مع النظام B (لاحظ الشكل 1-6) وإن النظام B في اتزان حراري مع النظام C فإن النظام A يكون في حالة اتزان حراري مع النظام C.

إذا كان لدينا نظامان متصلان مع بعضهما البعض ولمدة زمنية كافية بحيث لا تحصل أي تغيرات بينهما، فهذا يعني أن النظامين في حالة اتزان حراري Thermal Equilibrium.



شكل 1-6 قانون الصفر للثرموديناميك

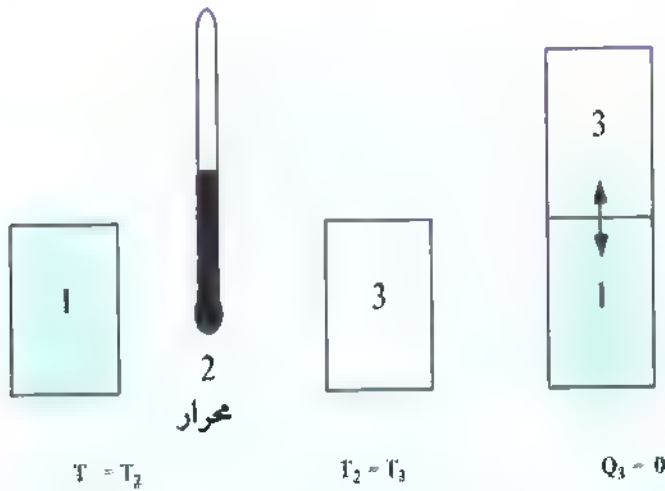
هنالك عدة صيغ لقانون الصفر للثرموديناميك، منها، الصيغة الأولى والتي تنص على:

(إذا كان النظام A في اتزان حراري مع B و B كان في اتزان حراري مع C فإن A و C في حالة اتزان حراري).

الصيغة الثانية تنص على:

(لكل نظام متزن خاصية تسمى درجة الحرارة، والأنظمة التي لها درجة حرارة متساوية تكون متزنة حرارياً).

الشكل 1-7 يوضح هذه الصيغة.



شكل 1-7 شكل تخطيطي لقانون الصفر للثرموديناميك

الصيغة الثالثة تنص على:

(إذا كان هنالك نظامين في حالة اتزان حراري، فإن درجتي

حرارتهما متساوية).

إن قانون الصفر للثرموديناميك يفسر عمل المحرار Thermometer وهو آلة قياس درجة الحرارة، لذا إذا افترضنا أن B هو عبارة عن أنبوبة شعيرية زجاجية تحتوي على سائل مثل الزئبق أو الكحول وهذا السائل يتمدد عند ازدياد درجة الحرارة. عندما A تكون بتماس مع B فإن عمود السائل سيرتفع إلى حد معين استناداً إلى قانون الصفر للثرموديناميك، إذا كان السائل في B له الارتفاع نفسه عندما يوضع بتماس مع C يجب أن نستنتج بأننا سوف لن نحصل على أي تغير عندما نجعل A و B في تماس مباشر مع بعضهما البعض. أضف إلى

ذلك بأننا نستطيع قياس ارتفاع السائل في العمود الزجاجي لكي نعرف حرارة الأجسام A و C.

إذا اردنا معايرة المحرار نضعه أولاً في ماء مثليج ونؤشر مستوى ارتفاع السائل بالصفر (0) ثم نضعه في ماء يغلي عند ضغط 1 جو ونضع العلامة (100) في المكان الذي يصل إليه ارتفاع السائل في العمود ثم بعدها يتم تقسيم المسافة بين المستويين إلى (100) درجة. إن هذا يؤدي إلى المقياس السليليزي Celsius Scale وفي هذا النظام تعلم درجة الحرارة بالعلامة (θ) ويعبر عنها بالدرجة المئوية ($^{\circ}\text{C}$).

تقاس درجة الحرارة بنظام الترموديناميك بالكلفن (Kelvin) ويسمى المقياس بمقياس الترموديناميك لدرجة الحرارة Thermodynamic Temperature Scale إن العلاقة بين المقياس السليليزي ومقياس الترموديناميك لدرجة الحرارة يتمثل بالعلاقة الآتية:

$$T/K = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad 1-2$$

6-1 قوانين الغاز The Gas Laws

يمكن أن نعبر عن علاقة ضغط الغاز مع حجمه ودرجة حرارته لكمية معينة من الغاز بمعادلة الحالة ويعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$P=f(T,V,n) \quad 1-3$$

حيث يمثل P ضغط الغاز و f تعبر عن الدالة و T درجة الحرارة الترموديناميكية للغاز و V حجم الغاز و n عدد مولات الغاز. سنجد من خلال دراستنا لقوانين الغاز المختلفة بأن العلاقة المذكورة بالمعادلة 1-3 هي

نتيجة لهذه القوانين كما سنجد بأنها المعادلة بالنسبة للغاز المثالي ستحول إلى العلاقة الآتية:

$$PV=nRT$$

1-4

1-6-1 قانون بويل Boyle's Law

اكتشف العالم الايرلندي روبرت بويل (1627-1691) وذلك سنة 1661م القانون الذي يحدد العلاقة بين حجم الغاز مع ضغطه والذي ينص على:

(يتناسب حجم كمية ثابتة من الغاز تناسباً عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة).

يمكن أن نعبر عن القانون بالتعبير الرياضي الآتي:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

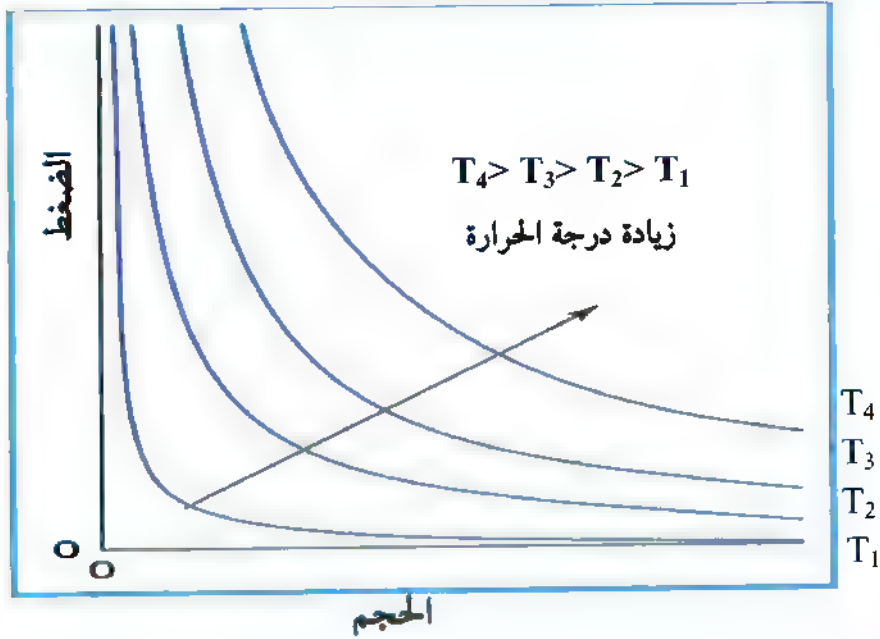
1-5

$$PV = \text{كمية ثابتة}$$

1-6

حيث يمثل P ضغط كتلة معينة من الغاز و V حجم الكتلة نفسها بثبوت درجة الحرارة.

يمثل الشكل 1-8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وفي درجات حرارية مختلفة. نلاحظ من الرسم العلاقة العكسية ما بين حجم وضغط الغاز عند ثبوت درجة الحرارة ونلاحظ تغير موقع المنحني عند تغير درجة الحرارة. كل منحني من المنحنيات الاربعة يسمى تماثلاً حرارياً Isotherm.



شكل 1-8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز بثبوت درجة الحرارة وعند درجات حرارية مختلفة

في المعادلة 1-6 نرى أن حاصل ضرب PV يساوي كمية ثابتة لذا يمكن أن نكتب المعادلة على الشكل الآتي:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad 1-7$$

حيث أن P_1 هو ضغط كمية محدد من الغاز حجمها V_1 و P_2 ضغط نفس الكمية عندما يكون حجمها V_2 .

لقد أوضحت التجارب التي أجريت على قانون بويل بأن هذا القانون يمكن أن يطبق على الغازات الحقيقية عند الضغوط الواطئة فقط، لذا يعد

قانون بويل مثلاً لقانون يطبق بحالات محددة أو هو احد القوانين المحددة
Limiting Laws.

إن سبب خضوع جميع الغازات الحقيقية لقانون بويل بغض النظر عن تأثير طبيعتها الكيميائية (بشرط أن يكون الضغط واطناً) يمكن تفسيره بأن معدل فصل دقائق الغاز عن بعضها البعض عند الضغوط الواطئة كبير جداً لذا يقل تأثير بعضها على البعض الآخر مما يجعلها بشكل انفرادي.

2-6-1 قانون شارل أو قانون غايلوساك:

Charles's Law or Gay-Lussac's Law

يسمى القانون الذي يحدد العلاقة بين تغير حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط بقانون شارل (العالم جاكبوس شارل 1746 - 1823) أو قانون غايلوساك (العالم جوزيف لويس غايلوساك 1778 - 1850)، حيث حصل الأول على نتائج غايلوساك نفسها عام 1787م ولكنه لم يقم بنشرها في حينها إلى أن توصل غايلوساك للنتائج نفسها عام 1802م وقام بنشرها ينص القانون على الآتي:

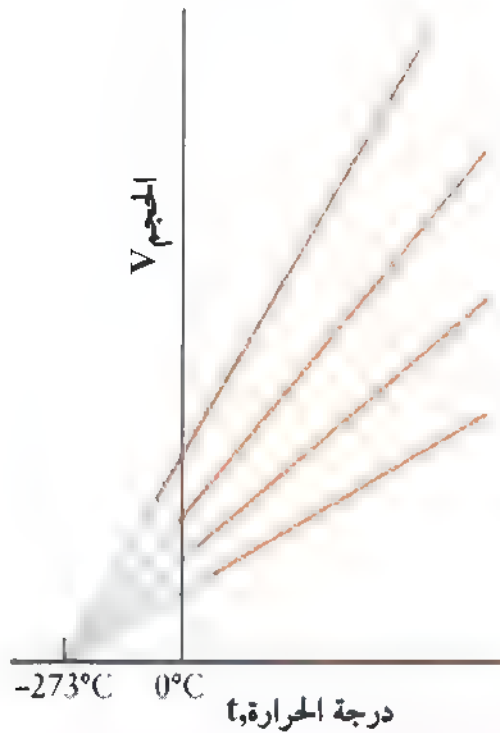
(يتناسب تغير حجم كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط).

يمكن أن يعبر عن القانون بالعلاقة الآتية:

$$V = \text{constant} (t + 273.15^\circ\text{C}) \quad 1 - 8$$

إن العلاقة الخطية ما بين حجم كتلة معينة من الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط موضحة بالشكل 1-8، حيث يلاحظ بأنه عند مد الخطوط

إلى الجسم صفر فإن نقطة التقاطع مع المحور السيني عند الدرجة 273.15 درجة مئوية.



شكل 1-9 علاقة الحجم بدرجة الحرارة

إن الدرجة الحرارية -273.15م تمثل درجة الصفر بالكلفن وتسمى درجة حرارة الترموديناميكية (Thermodynamic Temperature) وتقاس بالكلفن. إن المعادلة 1-8 يتم تحويلها إلى الآتي:

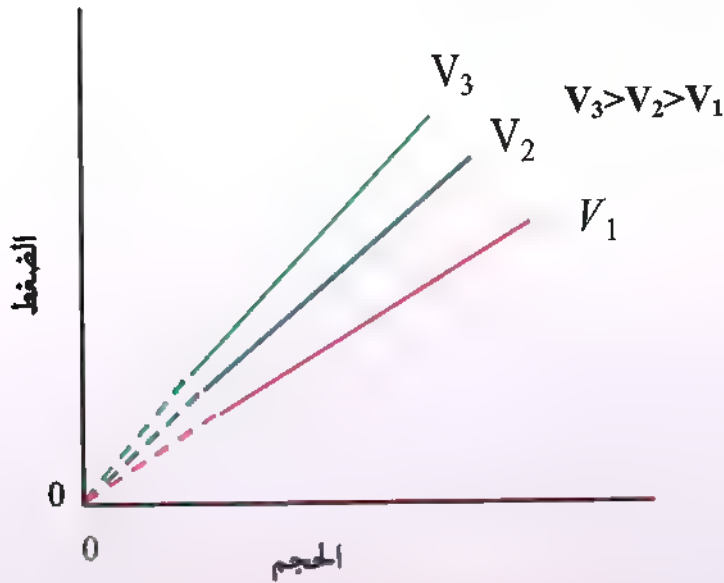
$$V = (\text{constant}) \times T \quad (\text{ثبوت الضغط}) \quad 1 - 9$$

إن الخطوط المستقيمة الموضحة بالشكل 1-7 تسمى بالخطوط المتكاثلة (خطوط تساوي الضغط الجوي) Isobars. إن الصيغة البديلة لقانون شارل هي

علاقة ضغط الغاز بدرجة حرارته عند ثبوت الحجم ويمكن أن تمثل بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$P = (\text{constant}) \times T \quad (\text{ثبوت الحجم}) \quad 10 - 1$$

يوضح الشكل 10-1 هذه العلاقة ونلاحظ أن مد خطوط الضغط إلى نقطة الأصل يقطع خط درجة الحرارة عند صفر كلفن.



الشكل 10-1 علاقة الضغط بدرجة الحرارة

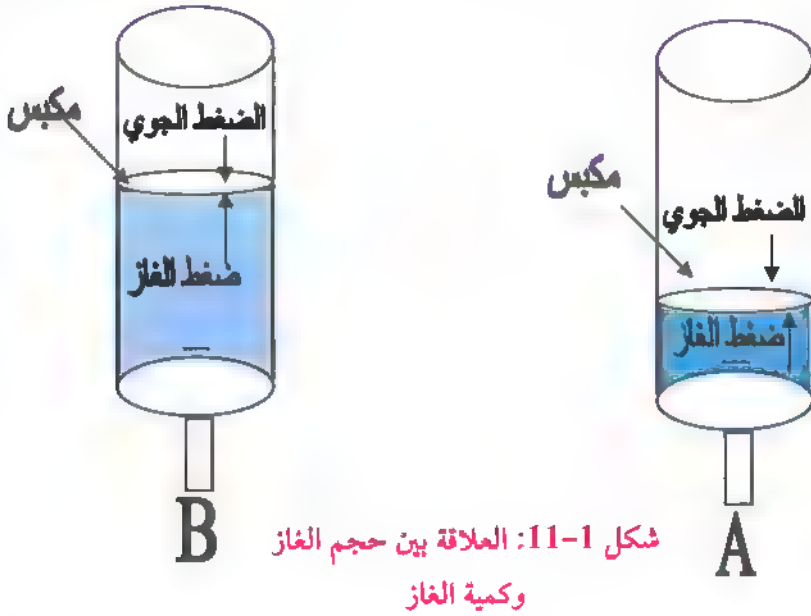
إن التفسير المنطقي لزيادة الضغط بازدياد درجة الحرارة عند ثبوت الحجم يمكن أن يكون على أساس أن الزيادة في درجة الحرارة سيؤدي إلى زيادة معدل سرعة دقائق الغاز وإن هذه الدقائق ستصطدم بالجدار وإن زيادة معدل الاصطدام بالجدار ستؤدي حتماً إلى زيادة ضغط الغاز على جدار الوعاء الذي يحتويه.

3-6-1 قانون أفوكادرو^{*} : Avogadro's Law

من خلال دراستنا لقانون بويل وقانون شارل وغايولوساك 1-6-1 و 2-6-1 نلاحظ بأننا ركزنا عند ذكر العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة وبين حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط ذكرنا عبارة (كمية محددة من الغاز). دعنا في هذه الآونة ندرس تأثير كمية الغاز بإجراء التجربة البسيطة الآتية:

إذا أخذنا أنبوتي اختبار صغيرتين وتم تثبيت كل أنبوبة في اسطوانة ذات مكبس ملاصق لجدار الاسطوانة تماماً وحر الحركة (يمكننا أن نفترض بأنه لا يوجد أي احتكاك ما بين المكبس والاسطوانة) وكما موضح بالشكل 1-11.

^{*} في بعض المصادر يشار لها باسم قاعدة أفوكادرو Avogadro's Principle وليس قانون أفوكادرو لأن البعض يعتبرها بأنها عبارة عن خلاصة خبرة ويعتمد مدى تطبيقها على النموذج قيد الدراسة.

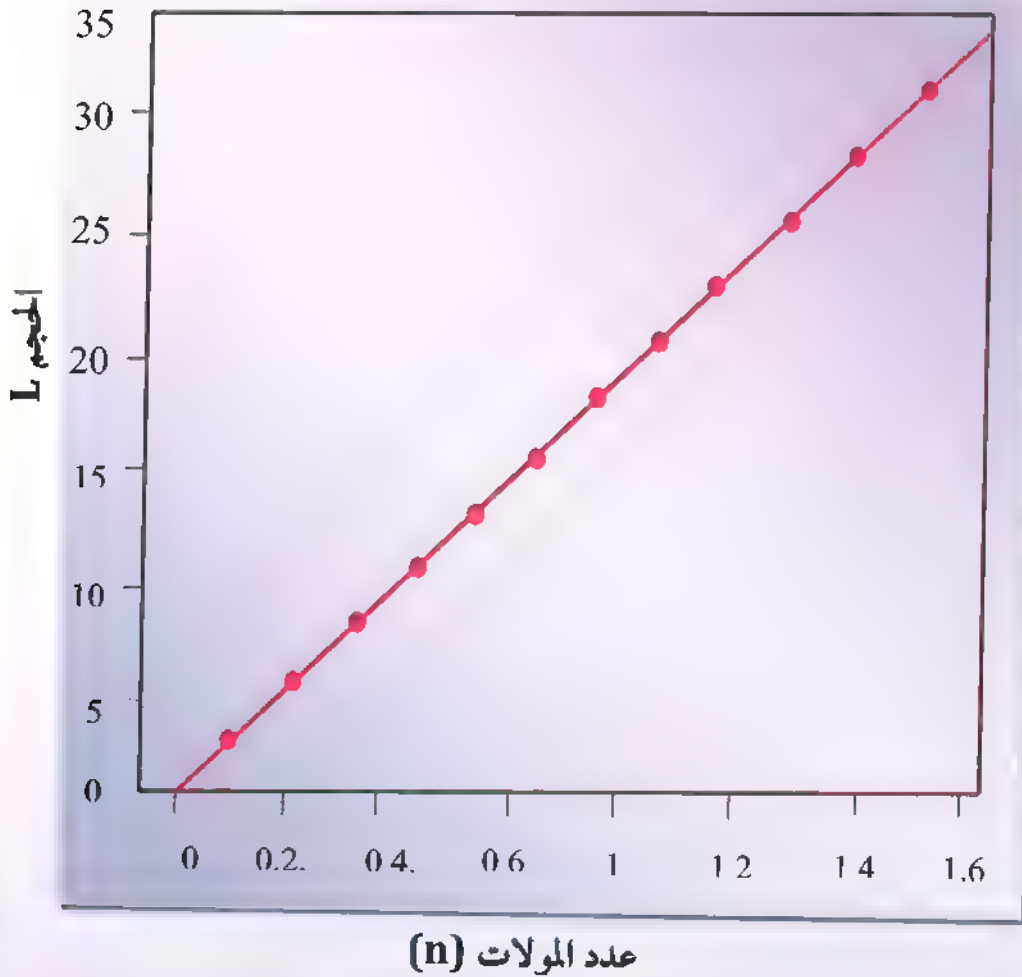


إذا وضعنا 4.4 غم من صلب ثاني أكسيد الكربون الجاف في الأنبوبة A و 8.8 غم (ضعف الكمية) في الأنبوبة B، فإن صلب CO_2 يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية ويتمدد داخل الأنبوبة ويدخل الأسطوانة رافعاً المكبس إلى الأعلى. عندما يتحول صلب CO_2 بالكامل إلى الحالة الغازية وعند ثبوت درجة الحرارة نرى بأن ارتفاع المكبس في الأسطوانة B ضعف ارتفاع المكبس في A، وبعبارة أخرى فإن الارتفاع تضاعف نتيجة لمضاعفة كمية الغاز.

إن هذه التجربة البسيطة تثبت أن مضاعفة عدد مولات الغاز (في الحالة الأولى كان عدد المولات 0.1 مول وفي الحالة الثانية كان عدد المولات 0.2 مول) يؤدي إلى مضاعفة حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط وبهذا نستنتج أنه:

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يتناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز.

هذه الصيغة هي احد صيغ قاعدة أفوكادرو والشكل 1-12 يبين العلاقة ما بين حجم الغاز مع عدد المولات عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.



شكل 1-12 قاعدة أفوكادرو

يمكن أن نعبر رياضياً عن هذه العلاقة كما في المعادلة 1-11:

$$n \propto V$$

1-11

أي أن:

$$\frac{V}{n} = \text{كمية ثابتة}$$

إن الكمية الثابتة هي نفسها لجميع الغازات عند درجة حرارة وضغط معينين.

إن العلاقة المذكورة أعلاه محددة ضمن قانون أفوكادرو Avogadro's Law والذي ينص على:

(عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن الحجم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من المولات).

هذه صيغة أخرى من صيغ قاعدة أفكادرو.

إذا كان لدينا الغاز a وحجمه V_a وعدد مولاته n_a وغاز b حجمه V_b وعدد مولاته n_b وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن العلاقة ما بين الغاز a و b تحدد بالمعادلة الآتية:

$$\frac{V_a}{n_a} = \frac{V_b}{n_b}$$

1 - 12

الجدول 1-2 يبين حجم مول واحد من الغازات المعروفة عند الظروف الاعتيادية (درجة حرارة 298.15 كلفن وضغط 1 جو). جدول

1-2 الحجم المولي لبعض

الغازات عند الظروف الاعتيادية

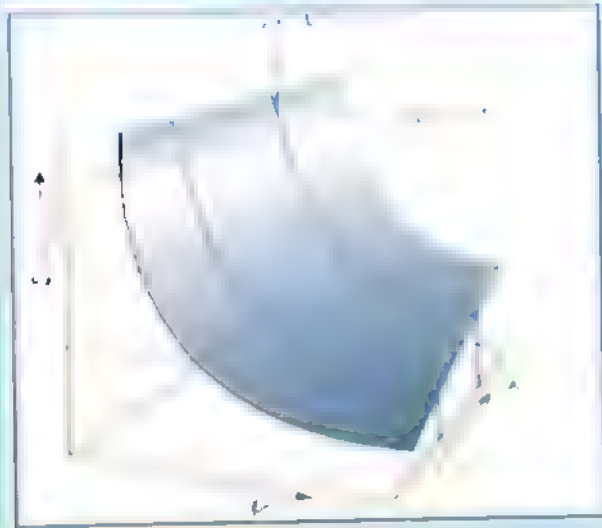
الغاز	الحجم $V_m / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
الغاز المثالي	24.7896 ¹
الامونيا	24.8
الاركون	24.4
ثاني اوكسيد الكربون	24.6
النيتروجين	24.8
الاوكسجين	24.8

7-1 قانون الغاز المثالي:

The perfect Gas Law or The Ideal Gas Law

الشكل 1-13 ثلاثي الإبعاد يبين العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة وهو دمج للمفاهيم التي تم ذكرها في قوانين بويل وشارل وغاييلوساك.

1 الحجم عند الظروف القياسية (STP) يساوي $1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. 22



شكل 1- 13 العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة

عندما نحاول إيجاد علاقة ما بين المتغيرات الموجودة في الشكل 1-13 وكذلك المعادلات الرياضية التي تم ذكرها عند التطرق إلى قانون بويل وقانون شارل وغاييلوساك وقانون (قاعدة) افوكادرو نجد بأنه بإمكاننا الحصول على المعادلة الآتية:

$$PV \propto nT \quad 1 - 13$$

إن ثابت التناسب الذي يمكن وضعه في المعادلة 1-14 تم إيجاده تجريبياً ووجد بأنه ثابت لكل الغازات لذا فقد سمي بثابت الغاز Gas constant ويرمز له بالحرف (R) لذا فإن المعادلة 1-13 يمكن كتابتها على الشكل الآتي:

$$PV = nRT \quad 1 - 14$$

تسمى المعادلة 14-1 بمعادلة الغاز المثالي Perfect gas equation. او Ideal gas.

إن معادلة الغاز المثالي تعد من المعادلات المهمة جداً في الكيمياء الفيزيائية وتستخدم في اشتقاق الكثير من المعادلات الترموديناميكية للغازات، كما أنها تستخدم لتحديد خواص الغازات عند ظروف محددة على سبيل المثال فإن الحجم المولاري للغاز المثالي عند ظروف المحيط القياسية (الظروف الاعتيادية) من درجة حرارة وضغط Standard Ambient Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (SATP) والتي تعني أن درجة الحرارة تساوي 298.15 كلفن وضغط واحد بار (10⁵ باسكال) يمكن حسابها بسهولة من المعادلة أعلاه لنجد بأنها تساوي 24.791 L mol⁻¹ وحسب المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \times 298.15}{1} \\ = 24.791 \text{ L mol}^{-1}$$

كما يمكننا أن نجد قيمة الحجم المولاري عند الظروف القياسية من حرارة وضغط Standard Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (STP) وعندها تكون درجة الحرارة مساوية الى الصفر المئوي وضغط واحد جو حيث أنه يساوي 22.414 L mol⁻¹ وكما في المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{8.206 \times 10^{-2} \times 273.15}{1} \\ = 22.414 \text{ L mol}^{-1}$$

يمكن أن يتم تحويل معادلة الغاز المثالي لغرض تطبيقها في حساب التغير في الظروف عندما تتغير درجة حرارة وضغط كتلة معينة من غاز مثالي لكي يشغل

حجماً يختلف عن حجمه الأول فإذا افترضنا أن حجم الغاز في البداية يساوي V_1 عند درجة حرارة مقدارها T_1 وتحت ضغط P_1 وعند تغير الظروف سيصبح حجمه V_2 عند درجة حرارة T_2 وضغط P_2 وكما يأتي:

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = nR \quad \text{و} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = nR \quad 1 - 15$$

وبما أن n و R ثابتين في كلتا الحالتين، فيمكن استنتاج المعادلة الآتية:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad 1 - 16$$

8-1 الغاز المثالي وثابت الغاز: Ideal Gas and Gas Constant

يعد الغاز مثالياً أو تاماً (Ideal or Perfect gas) إذا وافق الشروط الآتية:

أ- تخضع العلاقة بين ضغطه وحجمه ودرجة حرارته إلى معادلة الحالة:

$$PV = nRT \quad 1 - 17$$

ب- تعتمد طاقة الغاز على درجة حرارته فقط ولا تعتمد على ضغطه أو حجمه.

ج- السعة الحرارية (Heat Capacity) للغاز المثالي يجب أن تكون ثابتة (يطبق هذا الشرط في بعض الأحيان).

توجد حالة الغاز المثالي عندما تسلك الجزيئات سلوكاً أشبه بنقاط كتلة لا تتداخل فيما بينها أي أنها لا تتنافر ولا تتجاذب مع بعضها البعض وأن الطاقة الكلية لهذا الغاز تتمثل بالطاقة الحركية وتناسب مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة وبسبب عدم وجود طاقة كامنة، والتي تنشأ من القوى الداخلية بين جزيئات الغاز المثالي، فإن طاقة الغاز لا تتغير عند تغير حجمه أو تغير المسافة

بين جزيئاته.

يمكن حساب ثابت الغاز المثالي (R) بوحدة فيزيائية مختلفة لاسيما أنه يمثل حاصل ضرب وحدات الضغط والحجم مقسوما على حاصل ضرب وحدات عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة المعادلة 1-18.

$$R = \frac{PV}{nT} \quad 1-18$$

وبما أن حاصل ضرب وحدة الضغط والحجم تكافئ وحدة الطاقة كما هو مبين أدناه:

الضغط - وحدة القوة × (وحدة المساحة)¹

وحدة المساحة - (وحدة الطول)²

وحدة الحجم = (وحدة الطول)³

$$\frac{\text{وحدة القوة} \times (\text{وحدة الطول})^2 \times (\text{وحدة الطول})^3}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}} = R$$

وحدة القوة × وحدة الطول

وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة

وبما أن:

وحدة الطاقة = وحدة القوة × وحدة الطول

لذلك فإن:

$$R = \frac{\text{وحدة الطاقة}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}}$$

أي ان وحدات R تكون:

$$R = \text{وحدة الطاقة كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

يمكن ان نعبر عن وحدات الطاقة بطرق مختلفة مثل لتر- ضغط- جو- وارك- وسعره حرارية وجول وبذلك يمكن الحصول على قيم عددية مختلفة لثابت الغاز R وحسب وحدات الطاقة المستخدمة.

أ- لتر- ضغط جو: إذا شغل مول واحد من الغاز المثالي حجماً مقداره 22.414 لتر بضغط جو واحد ودرجة حرارة 273.15 كلفن تكون قيمة R بموجب المعادلة 2-16 كما يأتي:

لتر- ضغط جو كلفن⁻¹ مول⁻¹

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082054$$

ب- أرك- يجب أن يعبر هنا عن وحدة الضغط بالسنتيمتر- غرام- ثانية وحدة (Cgs) أي دايين سم² وعن وحدة الحجم سم³ وبما أن ضغط جو واحد = 76.0 سم زئبق وكثافة الزئبق = 13.595 غم سم⁻³ بدرجة الصفر المئوي: لذا فإن:

$$\text{ضغط جو} = 76 \times 13.595 \times 980.66 \text{ دايين سم}^{-2}$$

يمثل 980.66 سم ثانية-1 التعجيل الأرضي، وبما أن:

$$1 \text{ ضغط جو} = 1.0132 \times 10^5 \text{ داین سم}^2$$

حجم مول واحد من الغاز المثالي يساوي 22414 ملتر بالظروف القياسية

وإن (1.0) ملتر يساوي بالحقيقة 1.00027 سم³ أي الحجم - 22414.6 سم³ عندئذ تصبح قيمة (R) بوحدة أرك كلفن⁻¹ مول⁻¹ كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.0132 \times 10^5 \times 22414.6}{1 \times 273.15}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ مول}^{-1} \text{ أرك كلفن}^{-1}$$

ج- سرعة حرارية: يمكن استخراج قيمة (R) بوحدة سعره حرارية درجة⁻¹ مول⁻¹ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سعره حرارية} = 4.148 \times 10^7 \text{ أرك}$$

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ سرعة حرارية كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

د- جول وكيلوجول: لقد استخدم نظام جديد في التعبير عن الوحدات الفيزيائية بعد عام 1910م وسمي هذا النظام بالنظام العالمي (International system SI) واعتمد هذا النظام باستخدام وحدة الجول ومضاعفتها للتعبير عن وحدة الطاقة بدلا من الوحدات القديمة التي ذكرت تـوا. ويمكن استخراج قيمة (R) بوحدة الجول كلفن⁻¹ مول⁻¹ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سعره حرارية} = 4.184 \text{ جول}$$

$$R = 4.184 \times 1.987 = 8.314 \text{ جول كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

علماً بأن 1 جول = 10^{-3} كيلو جول إذ تصبح وحدة (R) بالكيلو جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ مساوية إلى (0.008314).

جدول 1-3 قيم ثابت الغاز بالوحدات المختلفة

الوحدات	قيمة R
$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8.314
$\text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8.205×10^{-2}
$\text{L bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8.314×10^{-2}
$\text{m}^3 \text{Pa K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	8.314
$\text{L torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	62.364
$\text{Cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	1.9871

1-9 قانون دالتون للضغط الجزئية:

Dalton's Law of Partial Pressures

إن العلاقة ما بين الضغط الكلي لخليط الغازات والضغط المنفرد المسلط من الغاز الواحد الموجود بخلط من الغازات عبر عنه بواسطة دالتون في سنة 1801م وسمي بقانون دالتون للضغط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures. يعرف الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط بأنه الضغط المسلط من قبل الغاز فيما لو كان وحده يشغل كل حجم الخليط عند درجة الحرارة نفسها. أما الضغط الكلي لخليط الغازات فيكون مساوياً إلى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات الغازات.

عند خلط غازات مثالية مع بعضها البعض في أناء واحد فإن كل غاز يسلك سلوكاً منفرداً أو كأنه موجود في الإناء لوحدة بذلك يكون الضغط

الكلية عبارة عن مجموع الضغوط المنفردة لكل غاز يسلمه ذلك الغاز فيما لو كان يشغل لوحدة ذلك الحجم. تدعى هذه الضغوط بالضغوط الجزئية للغازات (Partial Pressures) فعند خلط غازين مثاليين (A) و (B) في أناء واحد ويمثل كل من (n_A) و (n_B) عدد جزيئات الغاز الأول والثاني على التوالي و (P) الضغط الكلية المساوي $P_A + P_B$ ، فإن الضغط الجزئي لكل غاز أي (P_A) و (P_B) يكون مساوياً إلى ما يأتي:

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) P \quad 1-19$$

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_B + n_A} \right) P \quad 1-20$$

يدعى الكسر $\left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$ بالكسر المولي للغاز (A) (Mole Fraction) ويرمز له عادة بالرمز (x_A) لذلك فإن:

$$\begin{aligned} P_A &= x_A P \\ P_B &= x_B P \end{aligned} \quad 1-21$$

مجموع الكسور المولية مهما كان عددها يساوي واحد، حيث يمكننا ان نحصل من المعادلة 1-22:

$$\begin{aligned} x_a &= \frac{P_a}{P_T} \\ x_b &= \frac{P_b}{P_T} \end{aligned} \quad 1-22$$

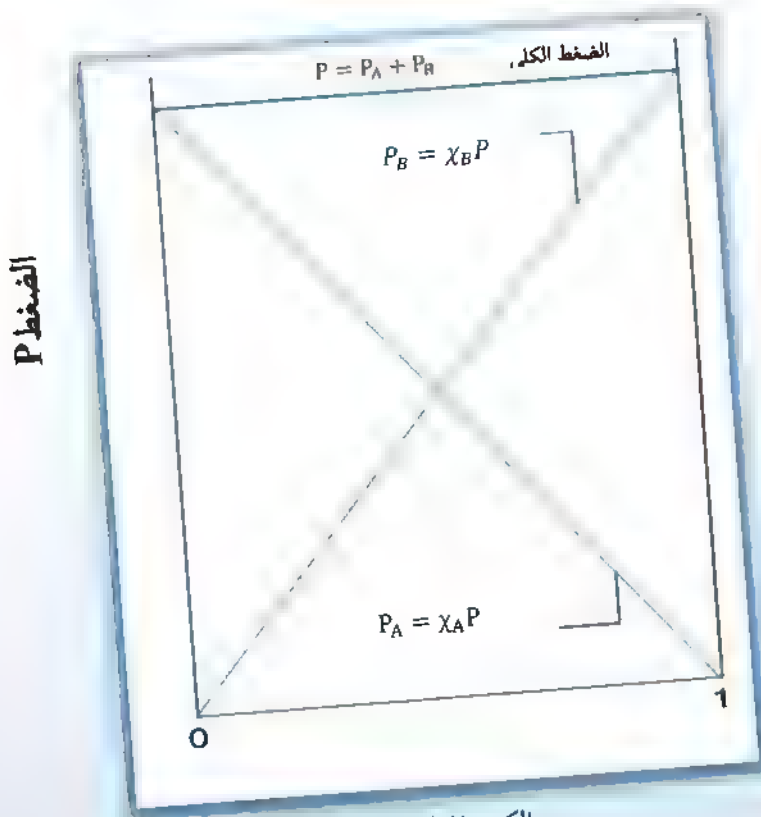
$$\chi_a + \chi_b = \frac{P_a}{P_T} + \frac{P_b}{P_T} = \frac{P_a + P_b}{P_T} = \frac{P_T}{P_T} = 1$$

1-23

حيث ان P_T يمثل الضغط الكلي.

الشكل 1-14 يبين علاقة الضغوط الجزئية بالضغط الكلي حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية

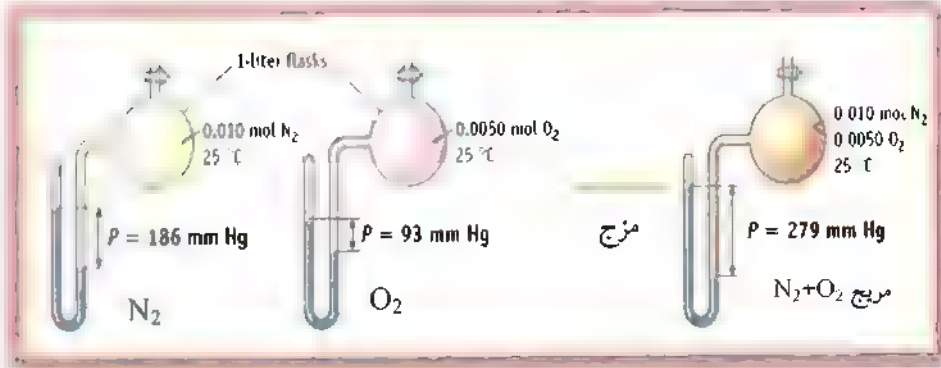
الضغط الكلي = ض₁ + ض₂



الكسر المولي X_B

الشكل 1-14 يمثل شكلا تخطيطيا لمزج غازي الأوكسجين والنتروجين

حيث نلاحظ إن الضغط الكلي يساوي مجموع الضغطين الجزئيين للغازين عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة.



شكل 15-1 مزج غازي النتروجين والأكسجين

إذا كانت هناك ثلاثة غازات بكميات مولية مساوية إلى (n_1) و (n_2) و (n_3) في وعاء حجمه (V) فإن الضغط المسلط من قبل الغاز (n_1) فيما كان لوحده في الوعاء يساوي (P_1) وللغاز الثاني (P_2) وللغاز الثالث (P_3) بدرجة حرارة معرفة. ويكون الضغط الكلي لخليط الغازات (P) مساوياً إلى:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad 1 - 24$$

تطبق المعادلة 23-1 على خليط الغازات المثالية وتنحرف الغازات الحقيقية عن المعادلة 23-1 انحرافاً ليس كبيراً ما لم تقترب الشروط إلى تلك التي فيها بين مول الغاز إلى سائل (تسيل الغاز). إذا سلك كل غاز في الخليط سلوكاً مثالياً فمن الممكن كتابة الحالة لكل غاز كالآتي: $P_1 V = n_1 RT$

$$\begin{aligned} P_2 V &= n_2 RT \\ P_3 V &= n_3 RT \end{aligned} \quad 1 - 25$$

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots) V (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT \quad 1 - 26$$

وبإدخال المعادلة 25-1 بالمعادلة 26-1 ينتج ما يأتي:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT = nRT \quad 1 - 27$$

عندما تكون قيمة عدد المولات كما يأتي

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$$

وتمثل n عدد المولات الكلية في خليط الغازات.

أمثلة الفصل الأول

مثال 1-1: 750 مل من غاز النيتروجين عند درجة حرارة 75°م وتحت ضغط 810 تور. احسب حجم الغاز عند الظروف القياسية (STP).

$$\begin{aligned}\frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ V_2 &= \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} \\ &= \frac{810 \times 750 \times 273.15}{760 \times 348.15} \\ &= 627 \text{ ml}\end{aligned}$$

مثال 2-1: كمية من غاز الميثان تشغل حجما قدره 260 مل، عند 305 كلفن تحت ضغط 0.5 جو. احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الغاز عندما يكون حجمه 500 مل وتحت ضغط 1200 تور.

$$\begin{aligned}\frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ T_2 &= \frac{T_1 P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{305 \times 1200 \times 500}{380 \times 260} \\ &= 1852 \text{ K} \approx 1580^\circ \text{C}\end{aligned}$$

مثال 3-1: احسب الضغط الذي يسلطه 1.67 مول من 5 لتر من غاز الايثان عند 25°م.

$$\begin{aligned}P &= \frac{n R T}{V} \\ P &= \frac{1.67 \times 0.0821 \times 298.15}{25.0} \\ P &= 1.63 \text{ atm}\end{aligned}$$

مثال 1-4: منطاد يحتوي على 1.2×10^7 لتر من الهيليوم عند ضغط 737 ملم زئبق عند 25°C . احسب كتلة الغاز.

$$737 \times \frac{1}{760} = 0.970 \text{ atm}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{0.970 \times 1.2 \times 10^7}{0.0821 \times 298.15}$$

$$m = 1.9 \times 10^6 \text{ gm}$$

مثال 1-5: كتلة معينة من غاز تشغل حجما قدره 180 مل عند ضغط 0.8 جو. احسب الحجم عندما يتغير الضغط الى 0.6 جو بثبوت درجة الحرارة. كم يصبح حجم ضعف الكتلة عند ضغط 0.6 جو عند الدرجة الحرارية نفسها؟

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$0.8 \times 180 = 0.6 \times V_2$$

$$V_2 = 240 \text{ ml}$$

حجم الغاز يتناسب طرديا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، وعليه فان حجم ضعف الكمية من الغاز ستساوي:

$$240 \times 2 = 480 \text{ ml}$$

مثال 1-6: حجم غاز عند درجة حرارة 15°C وضغط 1 جو يساوي 2 مل. ما هو الحجم الذي يحتله هذا الغاز عند درجة حرارة 38°C وتحت ضغط 1 جو.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{2 \times 2 \times 311}{288 \times 1} = 4.32 \text{ ml}$$

مثال 1-7: اذا علمت ان كثافة غاز معين عند درجة حرارة 22.3 م وتحت غم لتر¹، احسب الوزن الجزيئي للغاز. 0.391 ضغط 70.5 تور تساوي

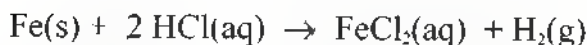
$$T = 22.3 + 273.15 = 295.4 \text{ K}$$

$$P = 70.5 \times \frac{1}{760} = 0.0928 \text{ atm}$$

$$d = \frac{PM}{RT}, \quad M = \frac{dRT}{P}$$

$$M = \frac{0.391 \times 0.0821 \times 295.4}{0.0928} = 102 \text{ gmol}^{-1}$$

مثال 1-8: يتفاعل الحديد مع حامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الآتية:



اذا تفاعل 2.2 غم من الحديد مع زيادة من حامض الهيدروكلوريك لينتج غاز الهيدروجين حيث تم جمعه في وعاء حجمه 10 لتر عند 298 كلفن. احسب ضغط الغاز المتحرر.

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m}{M} = \frac{2.2}{55.85} = 0.039 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{H}_2} = 0.039 \text{ mol}$$

$$PV = nRT \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{0.039 \times 0.0821 \times 298.15}{10.0} = 0.095 \text{ atm}$$

مثال 1-9: تم جمع 5.25 لتر من الأركون فوق الماء عند 30 م° وتحت ضغط 830 تور. احسب الكسر المولي لغاز الأركون وللماء إذا علمت أن الضغط البخاري للماء عند 30 م° يساوي 31.8 تور.

$$P_T = P_{Ar} + P_W \quad \therefore P_{Ar} = P_T - P_W$$

$$P_{Ar} = (380.0 - 31.8) = 798.2 \text{ torr}$$

$$\chi_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P_T} = \frac{798.2}{380.0} = 0.9617$$

$$\chi_{Ar} + \chi_W = 1$$

$$\therefore \chi_W = 1 - \chi_{Ar} = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

مثال 1-10: 10.73 غم من PCl_5 وضعت بدورق حجمه 4 لتر عند درجة حرارة قدرها 200 م°.

احسب الضغط الابتدائي في الدورق قبل حصول التفاعل.

يتفكك PCl_5 وفق المعادلة الآتية:



فإذا تفككت نصف كمية PCl_5 عند ضغط 1.25 جو، احسب الضغط

الجزئي لغاز الكلور.

a)

$$n_{Fe} = \frac{m}{M} = \frac{10.73}{208.5} = 0.05146 \text{ mol}$$

$$PV = n RT$$

$$T = 200 + 273.15 = 437.15 \text{ K}$$

$$P \times 4 = 0.05146 \times 0.0821 \times 437.15$$

$$= 0.4996 \text{ atm}$$

عدد المولات	$\text{PCl}_5 \rightarrow$	PCl_3	+	Cl_2
بدء التفاعل	0.05146	0		0
التغير	-0.02573	+0.02573		+0.02573
نهاية التفاعل	0.02573	0.02573		0.02573

$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Total}}} = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{Total}}}$$

$$\frac{P_{\text{Cl}_2}}{1.25} = \frac{0.02573}{0.07719}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 0.4167 \text{ atm}$$

الفصل الثاني

CHAPTER TWO

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

Introduction	1-2 مقدمة
Kinetic Theory of Gases	2-2 النظرية الحركية للغازات
Kinetic theory interpretation of properties and laws of gases	3-2 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات
Pressure	4-2 الضغط
Kinetic Energies and Temperature	5-2 درجة الحرارة والطاقات الحركية
Molecular Speeds	6-2 سرع الجزيئات
Distribution of Molecular Speeds	7-2 توزيع السرع الجزيئية
Gas's Laws and the Kinetics Theory of Gases	8-2 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات
Boyle's Law	1-8-2 قانون بويل
Charles's Law	2-8-2 قانون شارل
Avogadro's Law	3-8-2 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو)
Effusion and Diffusion	9-2 التدفق والانتشار
Collision theory	10-2 نظرية التصادم
The Mean Free Path	11-2 متوسط المسار الحر
Real gas	12-2 الغاز الحقيقي

Deviation from the general law of gases and the effect of attractive and repulsive forces	13-2 الشذوذ عن القانون العام للغازات وتأثير قوى التجاذب والتنافر
Virial Coefficients	14-2 معاملات القوة
Condensation	15-2 التكثيف
The van der Waal's Equation	16-2 معادلة فان در فالز
	1- تصحيح الضغط
	2- تصحيح الحجم
The principals feature of van der Wall's Equation	17-2 الخصائص الأساسية لمعادلة فان در فالز
Other Equations of State	18-2 معادلات الحالة الأخرى
Bertheot Equation	1- معادلة بيرثوت
Dieterici Equation	2- معادلة داييتي راسا
Kamerlingh Onnes Equation	3- معادلة كامبيرلينك ادينسي
Beattie-Bridgenan Equation	4- معادلة بياتي وبردكمان
Examples	أمثلة

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

1-2 مقدمة : Introduction

الغاز المثالي Ideal gas هو غاز افتراضي ولا وجود له في الطبيعة وقد تم تحديد العلاقة ما بين حجمه وضغطه ودرجة حرارته بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases. الغاز المثالي لا يمكن إسألته اطلاقاً ومهما استخدمنا من ضغط عال ودرجة حرارة واطئة، وذلك لعدم وجود قوى تجاذب بين دقائقه. إن افتراض هذا النوع من الغازات هو لغرض تسهيل دراسة الغازات باستخدام معادلات رياضية بسيطة.

الغاز الحقيقي Real gas يمكن إن يعرف بأنه الغاز الذي لا تنطبق عليه القوانين الخاصة بالغاز المثالي. تقترب الغازات الحقيقية من خواص الغاز المثالي عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية أو بالعاملين معا.

1-3 النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases

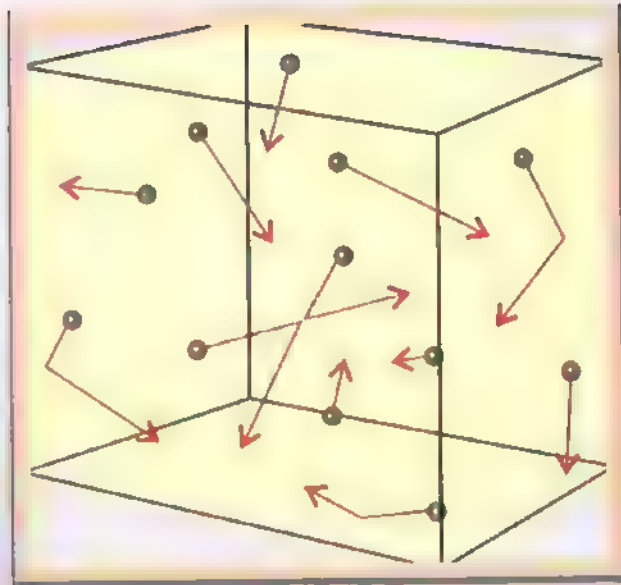
لقد تم التطرق في الفقرات السابقة من الفصل الأول للخواص العامة للغازات وقوانين الغازات والآن سنناقش النظرية التي تنسق القوانين المختلفة والمتعددة لسلوك الغازات المثالية وتسمى هذه النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases.

العالم البريطاني جيمس ماكسويل والفيزيائي الاسترالي ليودويك بولتزمان

في القرن التاسع عشر أسس هذه النظرية والتي أصبحت فيما بعد من المفاهيم المهمة في العلم الحديث.

النظرية الحركية للغازات تفسر الخواص العيانية للغازات Macroscopic properties of gases مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة، بحيث تأخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات. بصورة أساسية فإن هذه النظرية لا تفسر الضغط بأنه ناتج من التناثر بين الجزيئات الساكنة للغاز، بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرعة مختلفة داخل محتوى الغاز.

تسمى النظرية الحركية للغازات بأسماء أخرى حيث تسمى النظرية الجزيئية الحركية Kinetic Molecular Theory، ويرمز لها KMT وتسمى كذلك بنظرية التصادم Collision Theory



شكل 1-2 حركة دقائق الغاز

إن الفرضيات الجوهرية لهذه النظرية هي:

- 1- يمتلك الغاز دقائق متشابهة منفصلة عن بعضها البعض ولها كتلة.
 - 2- معدل المسافة فيما بين هذه الدقائق أكبر بكثير من حجم الدقائق نفسها، وأن حجم هذه الدقائق صغير جداً للحد الذي يمكن إهماله إذا ما تمت مقارنته مع الحجم الكلي للغاز.
 - 3- ينعدم التجاذب بين دقائق الغاز المثالي ولا توجد أي قوة تجاذب بينها وبين جدران الوعاء الذي يحتوي الغاز.
 - 4- الدقائق في حركة عشوائية دائمة وهي تخضع لقوانين نيوتن بالحركة وهذا يعني بأن الدقائق تتحرك بخطوط مستقيمة لحين تصادمها مع بعضها أو مع جدار الوعاء الذي يحتويها.
 - 5- إن التصادم بين الدقائق أو بينها وبين الجدار هو تصادم مرن (Elastic) وعند تصادمها فإنها تغير اتجاهها وطاقته الحركية ولكن الطاقة الحركية الكلية تبقى ثابتة.
 - 6- إن معدل الطاقة الحركية للدقائق يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (يجب الانتباه هنا إلى كلمة معدل، لأن الطاقة الحركية للدقائق يختلف اختلافاً كبيراً وبعضها تكون طاقته الحركية مساوية للصفر) وهذا يعني أن هذه الدقائق سوف تخلد إلى السكون التام عندما يتم اختزال درجة الحرارة لدرجة الصفر المطلق.
 - 7- شكل دقائق الغاز دائري وهي مرنة بطبيعتها.
- هذه الاستنتاجات الوصفية من النظرية الحركية للغازات وهي طبعاً

متطابقة مع المشاهدات التجريبية (لاحظ الشكل 2-1)، ولكن السؤال الأهم هو هل أن النظرية الحركية للغازات تستطيع أن تعين كيميا سلوك الغازات؟.

أن مثل هذه المعالجات خاصة بالغاز المثالي في الوقت الحاضر ومثل هذه المادة افترض بسبب أن الجزيئات صغيرة جداً بحيث يمكن إهمال حجمها الحقيقي بالمقارنة مع الحجم الكلي للغاز وافترض أيضاً انعدام التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي بحيث لا تسلط الجزيئات أي تجاذب مع بعضها البعض وانطلاقاً من هذين الافتراضين البسيطين يمكن التوصل إلى تعبير يصف ضغط الغاز المثالي.

2-3 تفسير خواص وقوانين الغازات بحسب النظرية الحركية للغازات

kinetic theory interpretation of properties and laws of gases

تزداد سرعة جزيئات الغاز بازدياد درجة الحرارة، ويمكن تعريف درجة الحرارة استناداً إلى النظرية الحركية للغازات بأنها تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات $(\frac{1}{2} m \bar{C}^2)$ ، وقد أطلق العالم ماكسويل (1860) المقولة التالية: **إن متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة.**

أي أن الكمية $(\frac{1}{2} m \bar{C}^2)$ هي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

ومن خلال المعادلتين 1-2 و 2-2 يمكن كتابة المعادلتين 2-3 و 4-2 وكالاتي:

$$PV = \text{كمية ثابتة} \quad 2-1$$

$$PV = \frac{1}{3} nm \bar{C}^2 \quad 2-2$$

قانون ضغط الغاز لعام

$$PV = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 \quad 2-3$$

$$PV = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2-4$$

يمكن $P_1 V_1 = P_2 V_2$ إذا امتلك غازان الضغط والحجم نفسه أي

عندئذ دمج المعادلتين 2-3 و 2-4 بمعادلة واحدة وكما يأتي

$$\frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2-5$$

إذا كان الغازان بدرجة الحرارة نفسها فان متوسط طاقتهما الحركية تكون

متساوية أي

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{C}_2^2 \quad 2-6$$

وبدمج المعادلتين 2-5 و 2-6 ينتج ما يلي:

$$n_1 = n_2 \quad 2-7$$

ان المعادلة 2-7 تؤيد بان الغازين اللذين لهما نفس الضغط والحجم

ودرجة الحرارة لهما العدد نفسه من الجزيئات وهذه بالطبع قاعدة افكادرو وقد

اشتقت الآن من النظرية الحركية للغاز المثالي. من المعادلة 2-2 يمكن كتابة

المعادلة 2-8، وعلى افتراض

$$PV = nKT \quad 2-8$$

ان درجة حرارة الغاز تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات

($\frac{1}{2} m \bar{C}^2$) ويمثل (K) ثابت التناسب وهو متساوي لجميع الغازات وهو ثابت

عام وجد من الدليل الذي قدمه ماكسويل من إن لا يعتمد متوسط المسار الطاقة

الحركية على طبيعة الغاز بدرجة حرارة معينة ويمكن كتابة المعادلة 2-8 عند

ثبوت الضغط بالشكل الآتي:

$$V/T = n K/P = \text{كمية ثابتة} \quad 2-9$$

ولا سيما ان كلا من (n) و (K) كميات ثابتة، اذ تمثل المعادلة 2-9 نص قانون غايولوساك.

لقد توضح بان جميع المواد تحوي على العدد نفسه من الجزيئات اذا كان عدد مولاتها واحد، وهذه قاعدة افكادرو، لذا فان:

$$PV = N_A KT \quad 2-10$$

ولمول واحد من الغاز يمثل (V) عدد الجزيئات (n) بحجم معين وهذا مساوي لعدد افكادرو (N_A)، لذلك فان المعادلة 2-9 بالحقيقة هي المعادلة نفسها 2-8 وبما ان (N_A) و (K) ثابتان عامان فيمكن احلالهما بالثابت (R) لان حاصل ضربهما ثابت لمول واحد من الغاز المثالي، لذلك فان:

$$PV = RT \quad 2-11$$

المعادلة 2-11 هي المعادلة نفسها لحالة مول واحد من الغاز المثالي.

الرمز K يدعى ثابت بولتزمان ويساوي (1.38×10^{-23}) جول. درجة⁻¹. جزيئة⁻¹ او (1.38×10^{-16}) إرك. درجة⁻¹. جزيئة⁻¹. ويمكن حسابه من الثابتين (R)، (N_A) وكما يأتي:

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.033 \times 10^{23} \text{ molecules.mol}^{-1}} \\ = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

وبما أن $K = \frac{R}{N_A}$ لذا يعرف بأنه ثابت الغاز لكل جزيئة منفردة .

إن متوسط الطاقة الكامنة لكل جزيئة يكون مساويا إلى $\frac{1}{2} N_A \bar{C}^2$ لذلك تمثل الكمية $\frac{1}{2} m \bar{C}^2$ الطاقة الحركية الكلية (E_K) لجميع الجزيئات بمول واحد من الغاز:

$$E_K = \left(\frac{1}{2} N_A m \bar{C}^2 \right) \quad 2 - 12$$

ويمكن كتابة المعادلة 12-2 لمول واحد من الغاز الذي يحوي على عدد (N_A) من الجزيئات على النحو الآتي:

$$\begin{aligned} PV &= \left(\frac{1}{3} N_A m \bar{C}^2 \right) = \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{2}{3} \right) N_A m \bar{C}^2 \\ &= \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{1}{2} \right) N_A m \bar{C}^2 \end{aligned} \quad 2 - 13$$

وبتعويض المعادلة 12-2 في المعادلة 13-2 ينتج ما يأتي:

$$PV = \left(\frac{2}{3} \right) E_K \quad 2 - 14$$

وبما أن $PV = RT$ لمول واحد من الغاز لذلك تكافئ المعادلة 14-2 المعادلة 15-2 الآتية:

$$E_K = \left(\frac{3}{2} \right) RT \quad 2 - 15$$

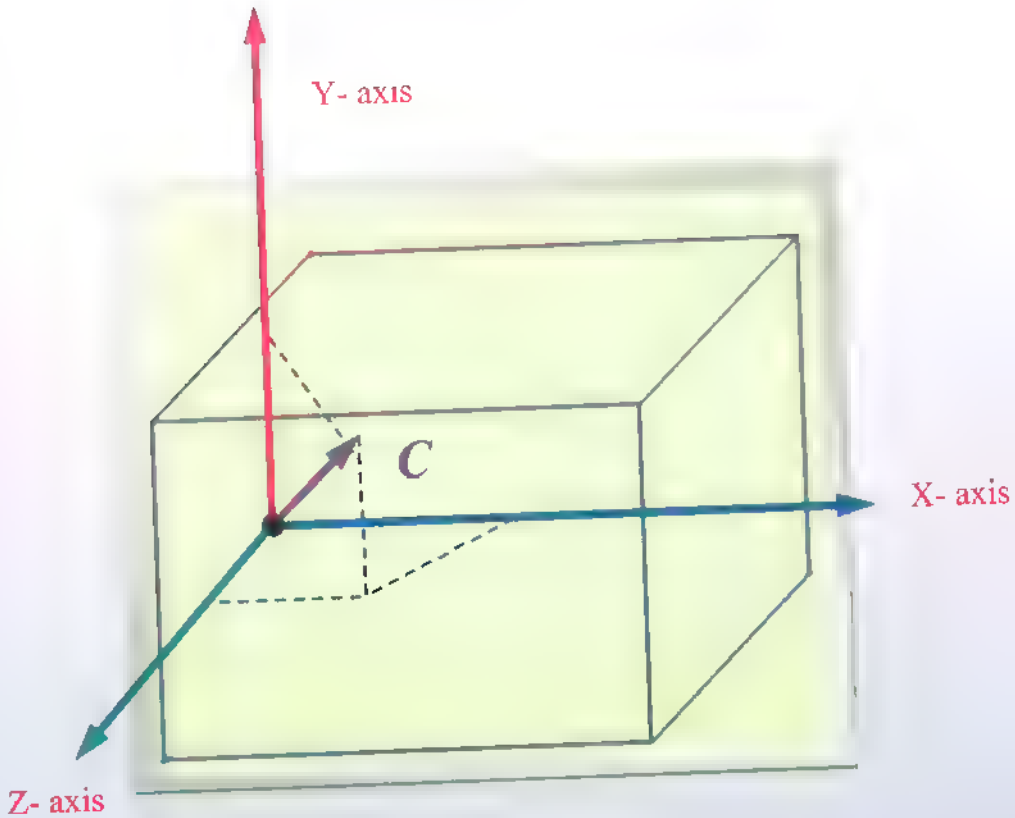
تعني المعادلة 15-2 بأن الطاقة الحركية الكلية للجزيئات لمول واحد من الغاز المثالي تكون مساوية إلى $\frac{3}{2} RT$.



2-4 الضغط : Pressure

افترضت عدة طرق لحساب ضغط الغاز من النظرية الحركية بالطريقة الدقيقة والمضبوطة جداً وتبدو معقدة بعض الشيء وسنناقش هنا إحدى الطرق البسيطة والمقربة والتي تؤدي إلى النتيجة الصحيحة.

لو تصورنا أن هناك مكعباً طول ضلعه (l) سم ويحتوي على (n) من الجزيئات وكل جزيئه لها كتلة حقيقية مقدارها (m) (الشكل 2-2).



شكل 2-2 السرعة الجزيئية ومكوناتها

تتحرك هذه الجزيئات عشوائياً بجميع الاتجاهات وبانطلاقات تغطي مدى كبيراً من القيم. تحلل الانطلاقة لأية جزيئه بدلالة ثلاث مكونات هي (X) و (Y) و (Z) بثلاث اتجاهات وبزوايا قائمة بينها وموازية لخافات المكعب (الشكل 2-2) وترتبط السرعة المختلفة بموجب المعادلة 2-1

$$C_1 = X_1 + Y_1 + Z_1 \quad 2 - 16$$

إن التأثير الكلي لتصادم الجزيئة ذات السرعة (C) مع جدار المكعب يمكن حسابه بواسطة جمع تأثيرات المكونات الثلاث (X) و (Y) و (Z) عندما تصطدم الجزيئة بالجدار تصادماً مرناً لا تتغير كمية مكونة السرعة ولكن تعكس إشارتها بسبب التغير في اتجاه الحركة، ويمثل الجدول 2-16 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده.

جدول 2-1 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده

المكونة	قبل التصادم	بعد التصادم
السرعة	X Y Z	- X - Y - Z
الزخم	mx my mz	- mx - my - mz

المعدل الكلي لتغير الزخم يساوي

$$2mC^2/\ell = 2m(X^2 + Y^2 + Z^2)/\ell \quad 2 - 17$$

وبموجب المعادلة 2-17 واستناداً إلى قوانين نيوتن الحركية يساوي المعدل الكلي لتغير الزخم القوة الفعالة، لذلك فإن:

القوة الفاعلة نتيجة تصادم الجزيئة المنفردة = $2mC^2/\ell$ دايين
(10^{-5} نيوتن)

ويمكن الآن حساب القوة الكلية لتصادم (n) من الجزيئات =

$$2m/\ell (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \dots \dots \dots C_n^2)/\ell \quad 2-18$$

عندما تمثل (C_1) , (C_2) , (C_3) , (C_n) سرعة الجزيئات المنفردة يعرف متوسط مربع السرعة (\bar{C}^2) (mean square speed) بأنه معدل مربع سرعة (n) من الجزيئات أي:

$$\bar{C}^2 = \bar{C}_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \dots \dots \dots \bar{C}_n^2/n \quad 2-19$$

عندئذ تصبح القوة الكلية لتصادم (n) من الجزيئات مساوية إلى $(2nm\bar{C}^2/\ell)$ ، وبما أن الضغط يعرف بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحة وأن مساحة المكعب الكلية مساوية إلى $(6\ell^3)$ والمساوية بالوقت نفسه إلى $(6V)$ حيث يمثل (V) حجم المكعب، لذا يكون الضغط الكلي المسلط (P) من قبل جميع الجزيئات معرفاً بالمعادلة 2-20:

$$P = (2nm\bar{C}^2/\ell) \left(\frac{1}{6\ell^3}\right) = nm\bar{C}^2/3\ell^3 = nm\bar{C}^2/3V^2 \quad 2-20$$

$$PV = \frac{1}{3}nm\bar{C}^2 \quad 2-21$$

ولعدد افكادرو من الجزيئات يمكن إعادة كتابة المعادلة كما يأتي:

$$PV = \frac{1}{3}Nm\bar{C}^2 \quad 2-22$$

وكذلك يمكن ان تاخذ الصيغة الاتية:

$$PV = \frac{1}{3}nM\bar{C}^2 \quad 2-23$$

يجب ألا يخلط بين الكميتين (\bar{C}^2) متوسط مربع السرعة و $(\bar{C})^2$ مربع متوسط السرعة حيث تمثل الأولى مجموع مربع جميع السرع للجزيئات ثم أخذ معدلها، إما الثانية تمثل مجموع متوسط السرع للجزيئات ثم تربيع النتيجة .

2-3 درجة الحرارة والطاقة الحركية

Kinetic Energies and Temperature

تزداد سرع جزيئات الغاز عند زيادة درجة الحرارة، ويمكن الاستنتاج بان درجة الحرارة استنادا الى النظرية الحركية للغازات تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئة:

$$\bar{k}_e = \frac{1}{2} m \bar{C}^2 \quad 2-24$$

اوضح العالم ماكسويل عام 1860 ان متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة، أي أن قيمة للمقدار $\frac{1}{2} m \bar{C}^2$ كمية ثابتة لاي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

المعادلة 2-23 يمكن اعادة كتابها على الشكل الاتي:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{C}^2 \right) \quad 2-25$$

وعند التعويض تأخذ المعادلة الشكل الاتي:

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{K}_e = \frac{2}{3} n (N_A \bar{K}_e) \quad 2-26$$

وعند التعويض بقيمة الطاقة الحركية:

$$PV = \frac{2}{3} nKE \quad 2-27$$

حيث ان KE تمثل الطاقة الحركية لعدد افكادرو من الجزيئات.

عندما نعوض بالمعادلة العامة للغازات $PV = nRT$ حيث ان:

$$PV(\text{macroscopic}) = PV(\text{microscopic}) \quad 2-28$$

فحصل على:

$$KT = \frac{2}{3} RT \quad 2-29$$

وكذلك:

$$\overline{ke} = \frac{KE}{N_A} = \frac{2}{3} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T \quad 2-30$$

حيث ان:

$$K = \frac{P}{N_A} \quad 2-31$$

ويساوي 1.38×10^{-23} جول كلفن⁻¹ جزيئة⁻¹.

6-2 سرعة الجزيئات: Molecular Speeds

معادلة الطاقة لعدد افكادرو من الجزيئات (1 مول من الغاز)، يمكن كتابتها على الشكل الاتي:

$$KE = N_A \left(\frac{1}{2} m C^2 \right) = \frac{1}{2} M C^2 \quad 2 - 32$$

من المعادلتين 29-2 و 32-2، نحصل على:

$$\sqrt{C^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad 2 - 33$$

يعبر عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة root-mean square speed ويرمز له بالرمز rms.

7-2 توزيع السرعة الجزيئية: Distribution of Molecular Speeds

هنالك ثلاثة أنواع من السرعة الجزيئية:

1- الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة $\sqrt{C^2}$: root-mean square

speed (rms) وقيمتها كما ذكر بالمعادلة 2-33.

2- (متوسط السرعة: \bar{C}) Average speed، وقيمتها:

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad 2 - 34$$

3- السرعة الأكثر احتمالا: Most probable speed (α) وقيمتها:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad 2 - 35$$

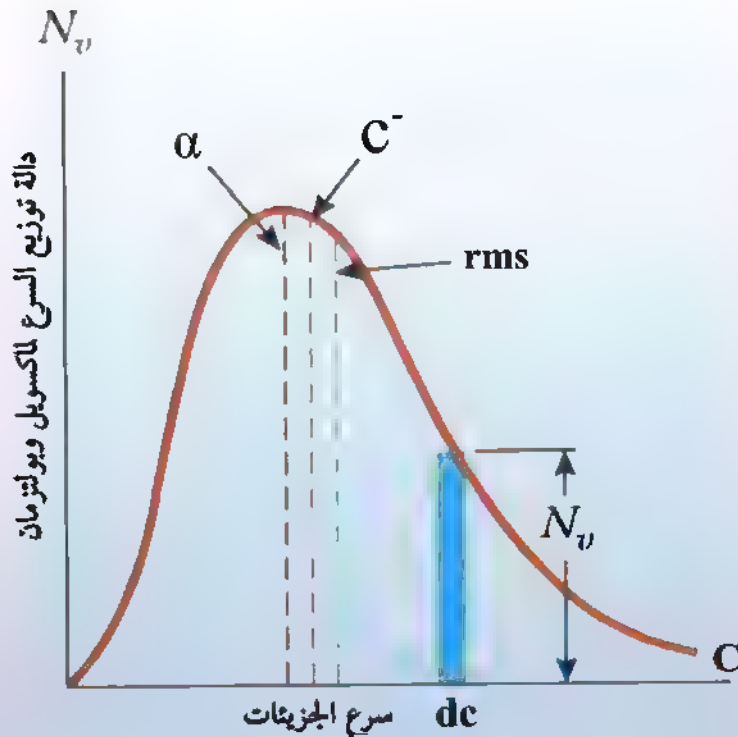
نسبة القيم الثلاثة من السرعة إلى بعضها يساوي:

$$rms : \bar{C} : \alpha = 1.00 : 0.92 : 0.82$$

الشكل 3-2 يوضح رسم عدد الجزيئات عند كل سرعة من السرعة الجزيئية في لحظة محددة N_v ويسمى دالة توزيع السرعة لماكسويل وبولتزمان مقابل سرعة الجزيئات ويبين الشكل قيم السرعة الثلاث.

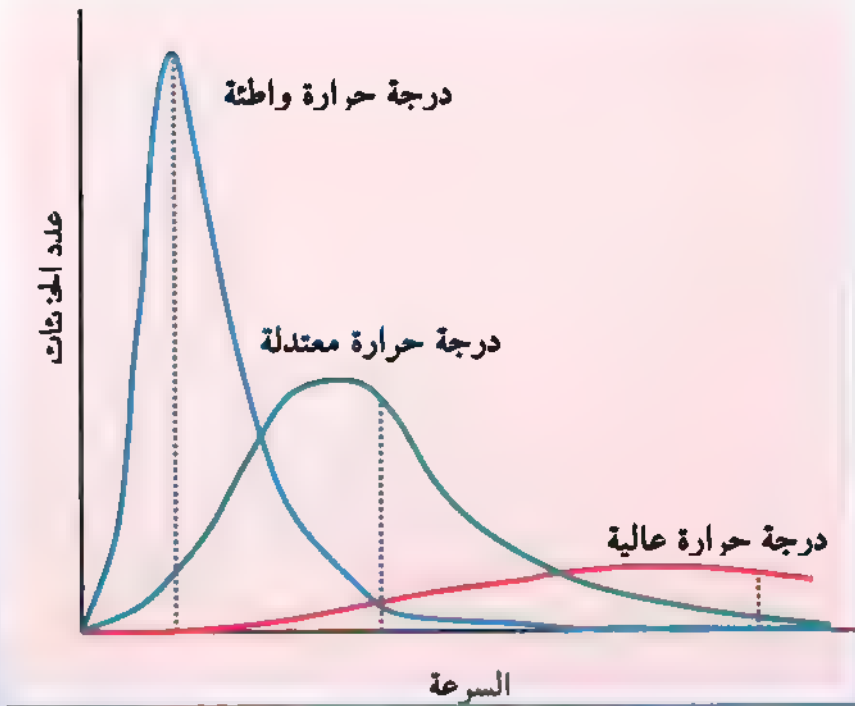
المعادلة 36-2 تبين قيمة الدالة N_v :

$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2k_B T} \quad 2-36$$



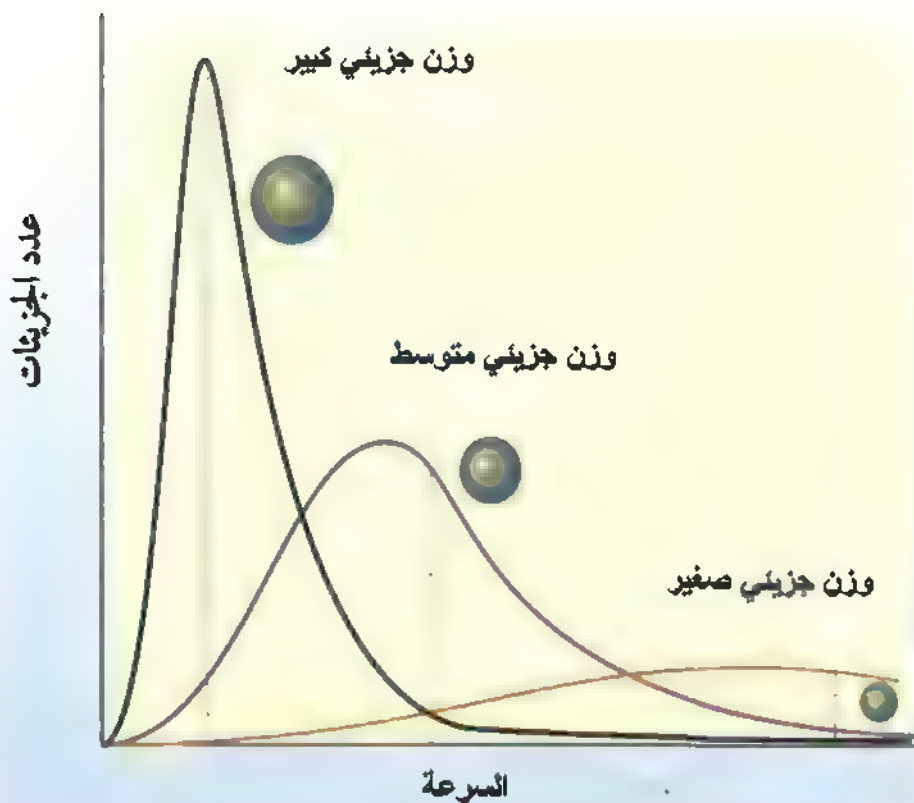
شكل 3-2 قيم السرعة الثلاث

عند النظر الى المعادلات التي تحدد قيم السرعة الثلاثة، نلاحظ بان جميع هذه السرعة تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة وعكسيا مع الجذر التربيعي لكثافة كل جزيئة او للوزن الجزيئي للغاز. ان اعتماد توزيع السرعة لماكسويل وبولتزمان على درجة الحرارة المطلقة والوزن الجزيئي للغاز موضحة في الشكلين 2-4 و 5-2 (هنالك تشابه بتوزيع السرعة بين جزيئات الغاز وجزيئات السائل في هذه الخاصية). نلاحظ ان قمة المنحني تحيد نحو اليمين كلما ازدادت درجة الحرارة المطلقة، يعني هذا ان متوسط السرعة يزداد بازدياد درجة الحرارة. الشكل غير المتناظر للمنحنيات يعود الى ان اقل قيمة متوقعة للسرعة تساوي صفر في حين ان اعلى قيمة لها تساوي مالا نهائية. نلاحظ، كذلك، ان المساحات تحت المنحني متساوية للجميع، ويعود ذلك الى ثبات العدد الكلي للجزيئات.



شكل 2-4 توزيع السرعة لغاز عند درجات حرارة مختلفة

دقائق الغاز التي لها وزن جزيئي اقل تتحرك أسرع من تلك التي لها وزن جزيئي اكبر. الشكل 2-5 يوضح ان زيادة الوزن الجزيئي يؤدي إلى حيود قمة المنحني نحو اليسار ويكون عرضها اقل من تلك التي لها وزن جزيئي اقل. مثال على زيادة قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز التي لها وزن جزيئي قليل مقارنة بتلك التي لها وزن جزيئي اكبر، نلاحظ ان قيمة الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئات الهيدروجين تساوي 1700 م ثا⁻¹ في حين انها تساوي 450 م ثا⁻¹ لجزيئات غاز النيتروجين.



شكل 2-5 توزيع السرعة لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة

8-2 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات:

Gas's Laws and the Kinetics Theory of Gases

في هذه الفقرة سيتم تفسير قوانين الغازات بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات.

8-2-1 قانون بويل: Boyle's Law

يمكن أن يفسر قانون بويل بسهولة عند تطبيق فرضيات النظرية الحركية للغازات. إن ضغط الغاز يعتمد على عدد المرات التي تضرب فيها دقائق الغاز سطح الوعاء الذي يحتويها لكل ثانية. إذا قمنا بضغط الغاز في حجم صغير فإن الدقائق ستتحصر في هذا الحجم الصغير وبذلك تزداد عدد المرات التي تضرب بها الدقائق جدار الوعاء عند المقارنة بالحالة الأولى قبل الانضغاط. وهذا ما يفسر تناسب الضغط عكسياً مع الحجم وهذا ما جاء بقانون بويل. هذا يعني زيادة الضغط عندما يقل حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة أي أن:

$$PV = \text{constant}$$

2 - 37

وهذا ما تم استنتاجه بقانون بويل.

8-2-2 قانون شارل: Charle's Law

تنص فرضيات النظرية الحركية للغازات بأن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل الطاقة الحركية لدقائق الغاز. إذا أردنا تسريع حركة دقائق الغاز بشرط بقاء الضغط ثابتاً فإن هذا يحتم أن تكون الدقائق متباعدة أكثر عن بعضها البعض لذا فإن الزيادة في سرعة تصادم الدقائق مع سطح جدار الوعاء الذي يحتويها يجب أن يُعادل بزيادة المساحة التي تتحرك بها الدقائق وهذا يعني زيادة

حجم الغاز هذا ما يفسر قانون شارل الذي ينص على أن حجم كتلة محددة من الغاز تتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط، أي أن:

$$V = \text{constant} \times T \quad 2-38$$

وهذا ما تم استنتاجه بقانون شارل.

2-3-8 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو): Avogadro's Law

عند زيادة عدد دقائق الغاز في إناء مغلق فإن عدد التصادمات بوحدة الزمن مع جدار الوعاء الذي يحتوي هذه الدقائق ستزداد إذا افترضنا بقاء الضغط ثابتاً. هذا يعني بقاء عدد التصادمات بوحدة الزمن ثابتاً، بهذه الحالة يجب أن يزداد الحجم بزيادة عدد دقائق الغاز في الوعاء المغلق. إن هذا الاستنتاج هو نص ما جاء بقانون افوكادرو حول تناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وضغط الغاز، أي أن:

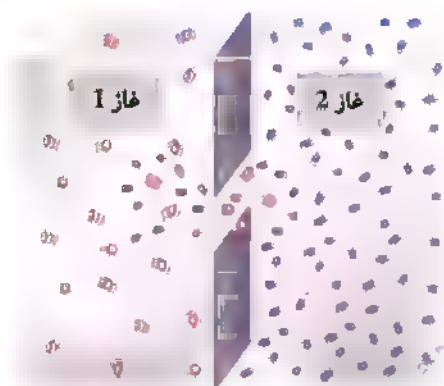
$$\frac{V}{n} = \text{ثابت} \quad 2-39$$

وهذا هو ما تم إيجاده في قاعدة افوكادرو.

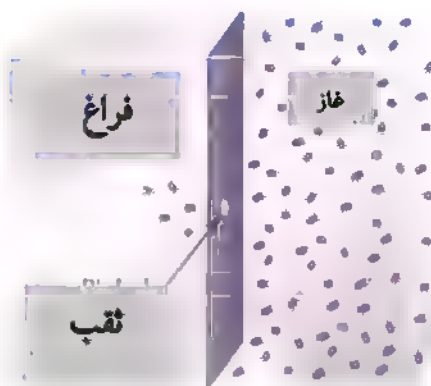
2-9 التدفق والانتشار: Effusion and Diffusion

اكتشف العالم الكيميائي الانكليزي توماس كراهام الأستاذ في جامعة كلاسكو وجامعة لندن (1805-1869) وذلك عام 1846 بعد قيامه بعدة تجارب حول قياس سرعة تدفق الغازات Effusion إن سرعة التدفق تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز.

إن عملية التدفق تعني عملية هروب الغازات من الوعاء الذي يحتويها خلال ثقب صغير جداً. الشكل 2-6 يبين الفرق مابين ظاهرتي التدفق والانتشار.



انتشار الغاز



تدفق الغاز

شكل 2-6 الفرق بين الانتشار والتدفق

من المعروف أن كثافة الغاز تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي للغاز لذا فإن قانون كراهم للتدفق يمكن أن يأخذ الصيغة الآتية:

(سرعة تدفق الغاز تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز).

إن التعبير الرياضي لقانون كراهم للتدفق حسب المعادلة 2-25 وكما يأتي:

$$\frac{1}{M} \propto \text{Rate} \quad 2-40$$

إن غاز الأركون (Ar) يتدفق أسرع من غاز الكريبتون (Kr) لذا فإن نسبة سرعتي تدفق الغازين ستكون كالآتي:

$$\frac{\text{Rate}_{\text{Ar}}}{\text{Rate}_{\text{Kr}}} = \frac{\sqrt{M_{\text{Kr}}}}{\sqrt{M_{\text{Ar}}}} \quad 2-41$$

وعليه يمكن أن يستخدم قانون كراهم للتدفق لحساب الوزن الجزيئي لغاز

غير معلوم وذلك عند قياس سرعة تدفقه ومقارنتها مع سرعة التدفق لغاز آخر معلوم مثل غاز الهيليوم وكما يأتي:

$$\frac{\text{Rate}_x}{\text{Rate}_{\text{He}}} = \frac{\sqrt{M_x}}{\sqrt{M_{\text{He}}}} \quad 2-42$$

أو حسب الصيغة الآتية:

$$\left(\frac{\text{Rate}_{\text{He}}}{\text{Rate}_x}\right)^2 = M_{\text{He}} = M_x \quad 2-43$$

لقد تم التأكد من صحة المعادلة 2-43 تجريبياً وكما موضح بالجدول 2-2 والذي يبين قسماً من النتائج التي حصل عليها كراهام ومقارنتها بالنتائج العملية حيث يظهر تقاربها كثيراً.

جدول 2-2 السرعة النسبية لتدفق بعض الغازات

الغاز	الوزن الجزيئي	السرعة النسبية للتدفق	
		الملاحظة	المحسوبة بموجب المعادلة 2-28
ثاني أكسيد الكربون	44	0.8354	0.8087
الأوكسجين	32	0.9503	0.9510
النيتروجين	28	1.0160	1.0146
الهيدروجين	2	3.6070	3.7994

إن الظاهرة القريبة جداً من تدفق الغاز هي انتشار الغازات Diffusion of Gases، حيث إن ظاهرة الانتشار تمثل حركة دقائق الغاز خلال غاز آخر. إن مقارنة سرع انتشار الغازات تظهر بأنه يمكن وصفها كمياً بقانون كراهام وفق المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{\sqrt{M}} \propto \text{Rate of diffusion} \quad 2-44$$

ويمكن تطبيق ما ذكر بالمعادلة 2-42 عن ظاهرة الانتشار عند المقارنة بين انتشار غازين.

2-10 نظرية التصادم: Collision Theory

ذكرنا في بداية هذا الفصل إن هنالك تسميات أخرى للنظرية الحركية للغازات ومنها نظرية التصادم. تفترض هذه النظرية أن جزيئات الغاز عبارة عن كرات صلبة دائرية ولا يوجد أي تداخل فيما بينها (عدم وجود قوى تنافر أو تجاذب).

هنالك نوعان من التصادم:

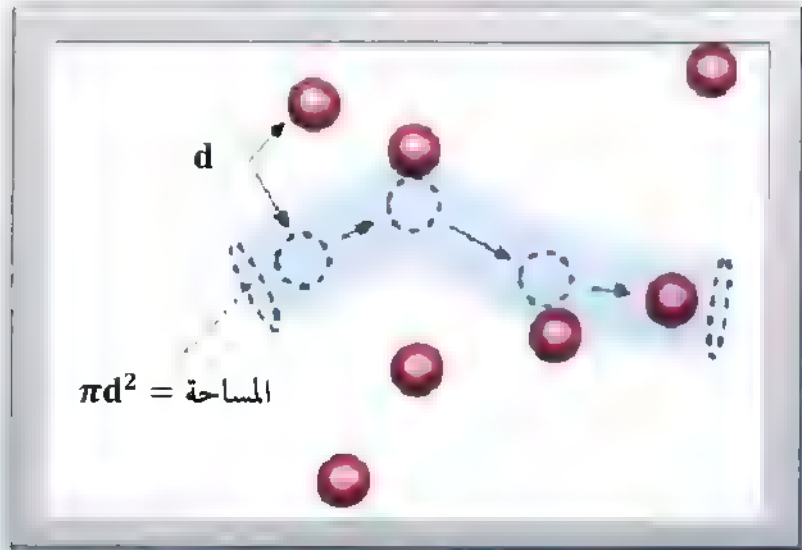
- 1- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة (تعود للغاز نفسه).
- 2- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (تعود لغازات مختلفة).

قد يحصل التصادم بين جزيئة متحركة وأخرى ساكنة أو بين جزيئتين متحركتين. يعرف قطر التصادم Collision diameter، وهو صفة خاصة للجزيئة، بأنه المسافة بين مركزي الجزيئتين المتصادمتين ولأقرب تقارب بينهما (لاحظ الشكل 2-8).



شكل 2-8 قطر التصادم

إذا افترضنا أن جزيئة غاز كتلتها m وقطرها يساوي d تتحرك خلال اسطوانة قطرها يساوي d (نصف قطرها يساوي r) تحتوي على عدد كبير من جزيئات الغاز نفسه التي هي في حالة السكون، فانه في كل حالة تصادم سيتم خروج جزيئة من الجزيئات الساكنة إلى الخارج (لاحظ الشكل 2-9).



شكل 2-9 التصادم داخل أنبوبة افتراضية

إذا كان زمن تحرك الجزيئة داخل الأنبوبة يساوي Δt فان تردد التصادم Collision frequency يساوي عدد التصادمات في وحدة الزمن. إن عدد الجزيئات الموجودة داخل الأنبوبة يساوي حجم الأنبوبة مضروباً في كثافة تواجد الجزيئات في داخل الأنبوبة.

ان قيمة تردد التصادم الذي يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة يمكن إيجاده من المعادلة الآتية:

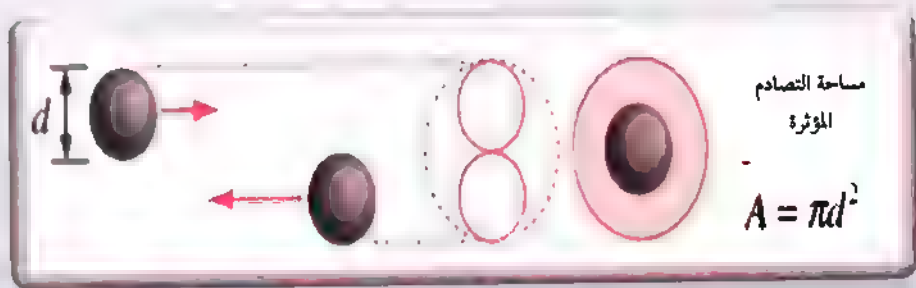
$$z_{11} = \sqrt{2} \pi d_{11}^2 c_1 \rho_1$$

في حين تكون قيمته عند حصول التصادم بين جزيئات غازين مختلفين حسب المعادلة الآتية:

$$Z_{12} = \pi d_{12}^2 c_{12}^2 \rho_2 \quad 2-46$$

يتضح من المعادلتين 2-45 و 2-46 أن تردد التصادم يزداد بزيادة درجة الحرارة عند بقاء الحجم ثابتاً، وذلك لأن أي زيادة بدرجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد سرعة الجزيئات. إن زيادة الضغط تؤدي كذلك إلى زيادة تردد التصادم بالرغم من بقاء سرعة الجزيئات ثابتاً وذلك بسبب زيادة كثافة تواجد الجزيئات. إن قيمة Z لجزيئة النروجين عند 25م وضغط 1 جو تساوي $7 \times 10^9 \text{ S}^{-1}$ ، وهذا يعني بأن جزيئة ما من هذا الغاز تتصادم 7 مليارات تصادم بكل ثانية.

الشكل 2-10 يوضح المقطع العرضي المؤثر للتصادم ويرمز له بالرمز σ ، وهو يمثل مساحة التصادم المؤثرة Effective collision area ويسمى كذلك المقطع العرضي للتصادم.



شكل 2-10 المقطع العرضي للتصادم

الجدول 2-3 يبين المقطع العرضي للتصادم لبعض الجزيئات.

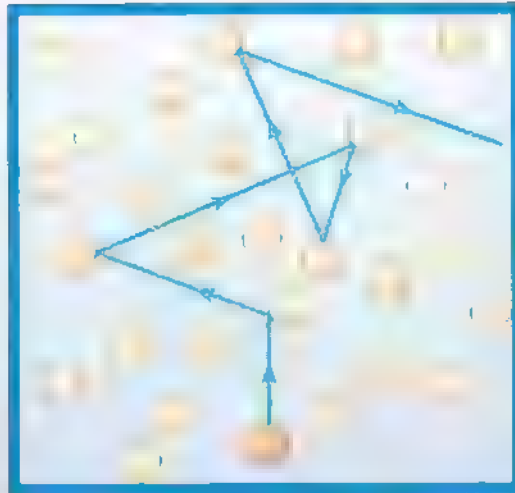
جدول 2-3 المقطع العرضي للتصادم

الجزيئة	σ / nm^2
الكلور	0.93
البنزين	0.88
ثاني اوكسيد الكاربون	0.52
الميثان	0.46
النيتروجين	0.43
الاوكسجين	0.40
الاركون	0.36
الهيدروجين	0.27
الهيليوم	0.21

11-2 متوسط المسار الحر The Mean Free Path

يعرف متوسط المسار الحر The mean free path بأنه متوسط المسافة التي

تقطعها الجزيئة بين التصادمات ويرمز له بالرمز λ .



شكل 11-2 متوسط المسار الحر

- إذا كان تردد تصادم الجزيئة يساوي Z فإنها ستستغرق زمنا يساوي $1/Z$
 من أول تصادم لها حتى آخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي $1/Z \times c$
 وعليه فإن متوسط المسار الحر للجزيئة سيساوي:

$$\lambda = \frac{c}{Z} \quad 2-47$$

$$\lambda = kT / \sqrt{2} \sigma P \quad 2-48$$

ان مضاعفة الضغط تؤدي إلى اختزال قيمة متوسط المسار الحر إلى النصف. إن متوسط المسار الحر لجزيئة غاز النيتروجين عند ضغط 1 جو يساوي 70 نانوميتر، أي انه اكبر حوالي ألف مرة من قطر الجزيئة. المعادلة 2-48 تبين وجود تناسب طردي مابين قيمة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم، ولكن التناسب العكسي مع الضغط يؤدي بالنتيجة النهائية إلى اختزال تأثير درجة الحرارة على قيمة متوسط المسار الحر.

ان المسافة التي تقطعها الجزيئة مابين التصادمات يتم حسابها بعدد الجزيئات الموجودة في حجم معين من الغاز وليس بالسرعة التي تتحرك بها الجزيئات. ان مقارنة قيمة متوسط المسار الحر بقطر الجزيئة، حيث ان:

$$\lambda \gg d$$

يوضح بان المسافات البينية بين جزيئات الغاز كبيرة جدا.

2-12 الغاز الحقيقي: Real Gas

لقد سبق وأن تم تعريف الغازات المثالية بأنها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات ($PV = nRT$)، لكل الضغوط ودرجات الحرارة. في الحقيقة لا يوجد هنالك غاز مثالي فإن مكونات الغازات تبدي حيوداً واضحاً عن الصفات المثالية. أن الغازات مثل الهيدروجين والنيتروجين وثنائي اوكسيد

الكاربون لا تنطبق عليها معادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية أو ما تسمى بالغازات الحقيقية Real gases.

لا تخضع الغازات الحقيقية بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي. عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية (ليست عالية جداً ولكن باعتدال) تخضع الغازات الحقيقية وبصورة تقريبية إلى قوانين بويل وشارل وغايولوساك وفرضية أفوكادرو بموجب معادلة الحالة لمول واحد من الغاز. ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحاً.

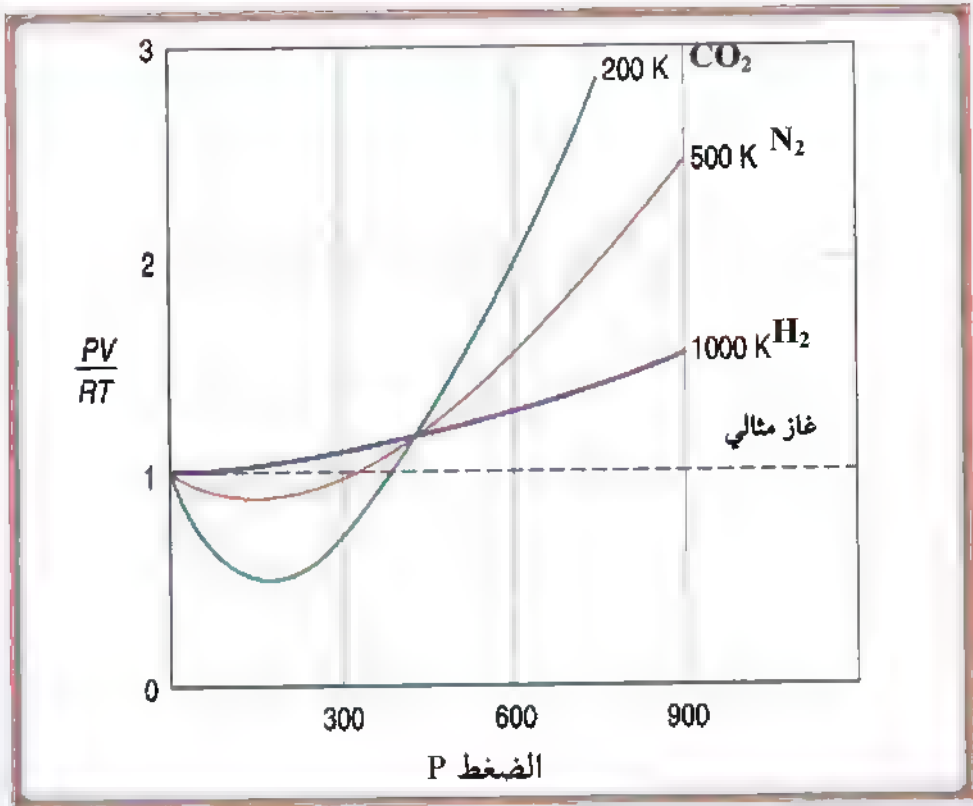
يبين الشكل 2-12 انحراف غازات النيتروجين والهيدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني أكسيد الكربون بدرجة 40 مئوي عن السلوك المثالي، علماً بأن قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية إلى واحد في كل حالة.

يمثل الخط المستقيم المنقط في الشكل 2-12 خضوع الغاز لقوانين الغاز المثالي. يوضح الشكل بأن الغازات الحقيقية تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصة عند الضغوط العالية، ولكن عندما يكون الضغط أقل من ضغط جوي واحد أو ما يساويه فإن الانحراف يكون قليلاً. في حالة غاز الهيدروجين فإن الانحراف يزداد بصورة مستمرة مع زيادة الضغط بالمقارنة مع الغازين الآخرين. غاز النيتروجين يظهر انحرافاً سلبياً ثم تتبعه الزيادة عند ارتفاع الضغط وتزداد قيمة الانحراف السلي لغاز ثاني أكسيد الكربون في البداية ثم يرجع للارتفاع عند الضغوط العالية.

يتشابه سلوك غازي النيون والهيليوم مع غاز الهيدروجين بدرجات الحرارة الاعتيادية، وعند هبوط درجات الحرارة يتغير شكل المنحنى لكل حالة. وفي النهاية يصبح شبيهاً لحالة غازي النيتروجين وثاني أكسيد الكربون المبينة

بالشكل 12-2.

عند الدرجات الحرارية العالية نوعاً ما تصبح منحنيات غازي النتروجين وثاني اوكسيد الكربون والغازات الاخرى شبيهة بمنحنيات الهيدروجين والهيليوم والنيون عند درجات الحرارة الاعتيادية.



الشكل 12-2 انحراف الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي

أما دقة قاعدة أو فرضية افوكادرو فيمكن اختبارها بتعيين الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد، فإذا كان القانون ينطبق بدقة فإن حجم الغاز لا يعتمد على طبيعة الغاز، ولكن المعلومات

الموجودة في الجدول 2-4 تثبت عكس ذلك حيث يبين الجدول بأن أكبر انحراف تظهره الغازات الأسهل تسليلاً وهما غازا الامونيا وكلوريد الاثيل.

جدول 2-4 اختبار قانون أو فرضية افوكادرو.

الغاز	الوزن الجزئي	حجم مول واحد باللتر (أو دسم ³) و بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد
الهيدروجين	2 016	22.427
النيتروجين	28 020	22.405
الاو كسجين	32 000	22.394
ثاني او كسيد الكربون	44.010	22.264
الامونيا	17 030	22.84
كلوريد الاثيل	50.490	21 879

إن الانحراف عن السلوك المثالي يزداد بنقصان درجة الحرارة وزيادة الضغط، وبقياس الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغوط مختلفة ثم تقدير قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم استقرايياً (Extrapolation) إلى قيمة ضغط الصفر، حيث وجد بأن حجم مول واحد من الغاز المثالي بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد مساوياً إلى 22.414 لتر.

عندما يكون الضغط محدود وضغط جو واحد أو اقل ودرجة الحرارة لا تقترب من درجة حرارة تسيليل الغاز تصبح الانحرافات عن قوانين الغاز المثالي مساوية إلى نسب مئوية قليلة جداً. تحت هذا الظروف يمكن استخدام معادلة الحالة والمعادلات ذات العلاقة بصورة تقريبية لعمل بعض الحسابات بهذا

الشأن، ويعول ($PV = RT$) على النتائج بهذا الخصوص عند ضغوط أوطأ ودرجات حرارة أعلى.

سنناقش بعض العوامل التي سنرى أنها تعاني حيوداً واضحاً في الغازات الحقيقية:

1- معامل الانضغاطية Compressibility factor

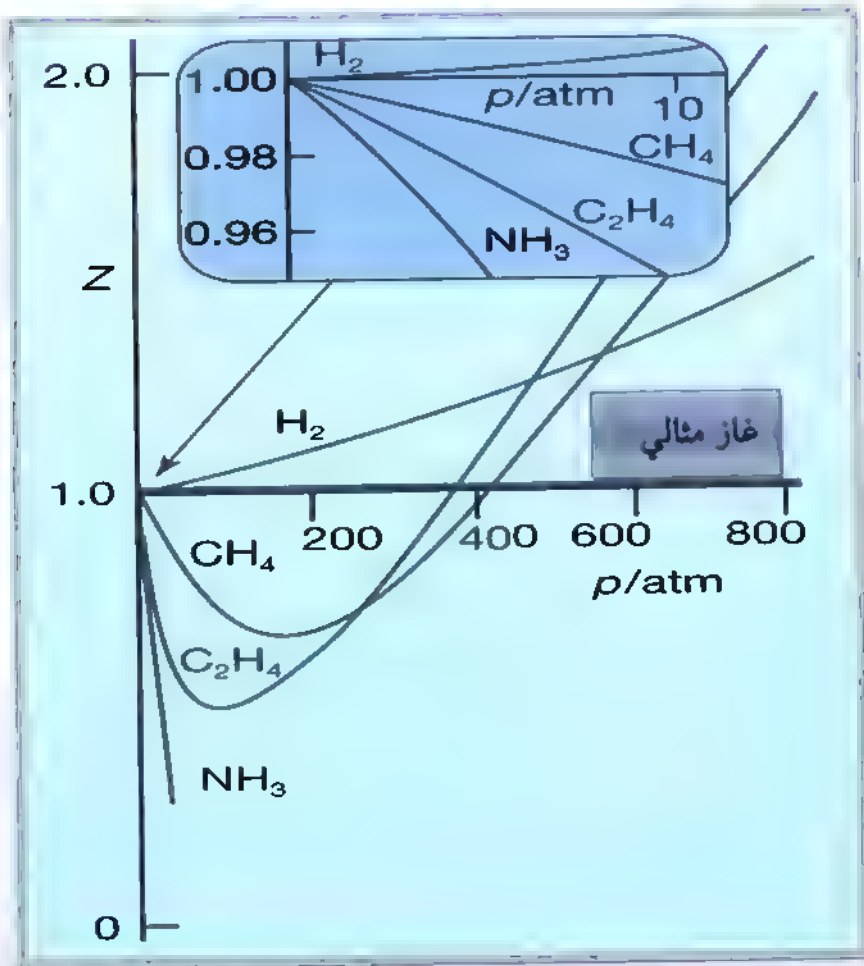
يعرف معامل الانضغاطية حسب المعادلة الآتية:

$$Z = PV/nRT \quad 2 - 49$$

ويكون هذا العامل مساوياً الى 1 في الغازات المثالية وإن الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن التصرف المثالي.

إن الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. يوضح الشكل 2-13 العلاقة ما بين معامل الانضغاطية والضغط لمجموعة من الغازات ويلاحظ بأن هنالك حيوداً عن قيمة (1) لمعامل الانضغاطية وأن هذا الحيود باتجاهين حيث تمثل الخطوط العليا الحيود الايجابي عن القيمة التي يعطيها الغاز المثالي بينما تمثل الخطوط السفلى الحيود السلبي عن ذلك.

إن الحيود الايجابي يعني بأن قوى التنافر ما بين الجزيئات هي الغالبة في حين أن الحيود السلبي يعني بأن هنالك تجاذباً ما بين جزيئات الغاز.

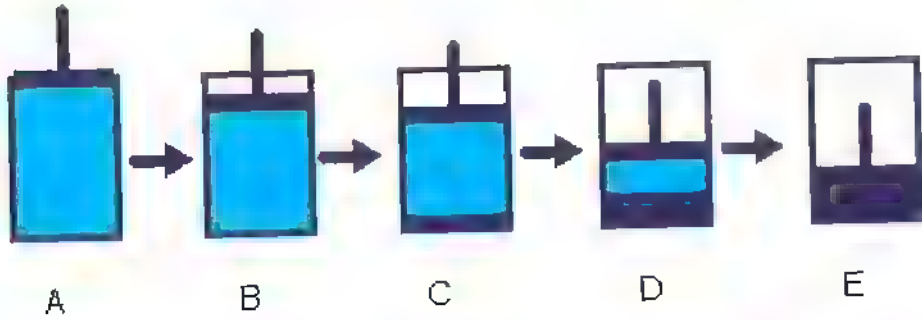


شكل 2-13 علاقة معامل الانضغاطية بالضغط لمجموعة من الغازات في درجة حرارة الصفر المئوي

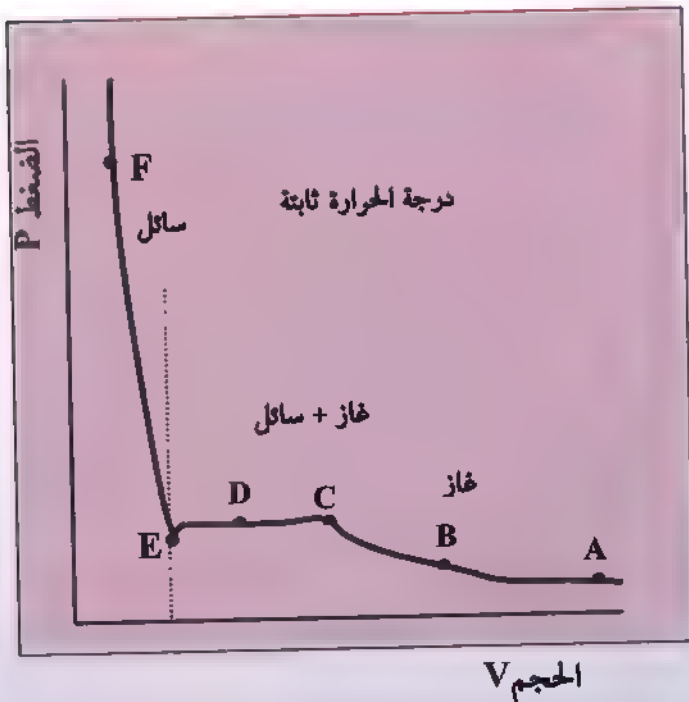
2- الدرجة الحرجة: Critical Point

يمكن ان تسيل الغازات عند زيادة الضغط وبدون ان نخفض درجة الحرارة. المخطط الموضح في الشكل 2-14 يبين تسيل الغاز عند درجة حرارة

ثابتة حيث يقل حجم الغاز كلما ازداد الضغط حتى يتحول كل او جزء من الغاز الى الحالة السائلة. الشكل 2-15 يبين العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه وبشوت درجة الحرارة ويسمى مخطط التماثل الحراري لتسييل الغازات.



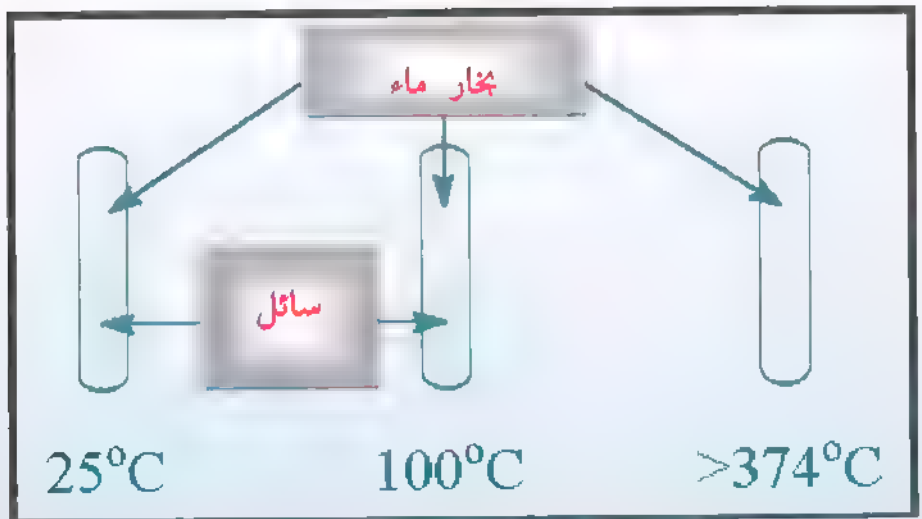
الشكل 2-14 تسييل الغاز عند درجة حرارة ثابتة



شكل 2-15 مخطط التماثل الحراري لتسييل الغازات

يمكن، كذلك، تسيل الغازات عند زيادة الضغط وتخفيض درجة الحرارة ويمكن تسيل بعض الغازات مثل ثاني أكسيد الكربون في درجة حرارة الغرفة عند زيادة الضغط ولكن عند وصول درجة الحرارة إلى 304.16 كلفن لا يمكن تسيل الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه.

تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature). تعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها تحويل البخار إلى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز (في بعض الأحيان يمكن أن يتحول إلى صلب عند استخدام ضغط كاف ولكن لا يتحول إلى سائل). الشكل 2-16 يوضح أنبوبة اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة، ويتضح من الشكل أن الأنبوبة التي تكون درجة حرارتها 374م°، وهي أعلى من الدرجة الحرارية الحرجة لا يوجد سائل الماء وإنما يوجد بخار الماء فقط.



شكل 2-16 نماذج من الماء عند درجات حرارية مختلفة

الجدول 2-5 يبين الدرجة الحرارية الحرجة لبعض المواد.

جدول 2-5 درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد

المادة	درجة الحرارة الحرجة (°C)
NH ₃	132
O ₂	-119
CO ₂	31.2
H ₂ O	374

إن الضغط الحرج Critical Pressure يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية الحرجة. الجدول 2-6 يبين الضغط الحرج لبعض المواد المعروفة عند الدرجة الحرارية الحرجة.

جدول 2-6 الضغط الحرج لبعض المواد

المادة	الضغط الحرج (atm)
NH ₃	111.5
O ₂	49.7
CO ₂	73.0
H ₂ O	217.7

في الاشكال التي تعبر عن العلاقات الثرموديناميكية لمادة معينة يستخدم مصطلح النقطة الحرجة Critical point، وتعرف النقطة الحرجة بأنها النقطة التي تكون فيها المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج.

الحجم المولاري الحرج Critical molar volume لا يساوي حجم مول واحد من المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج.

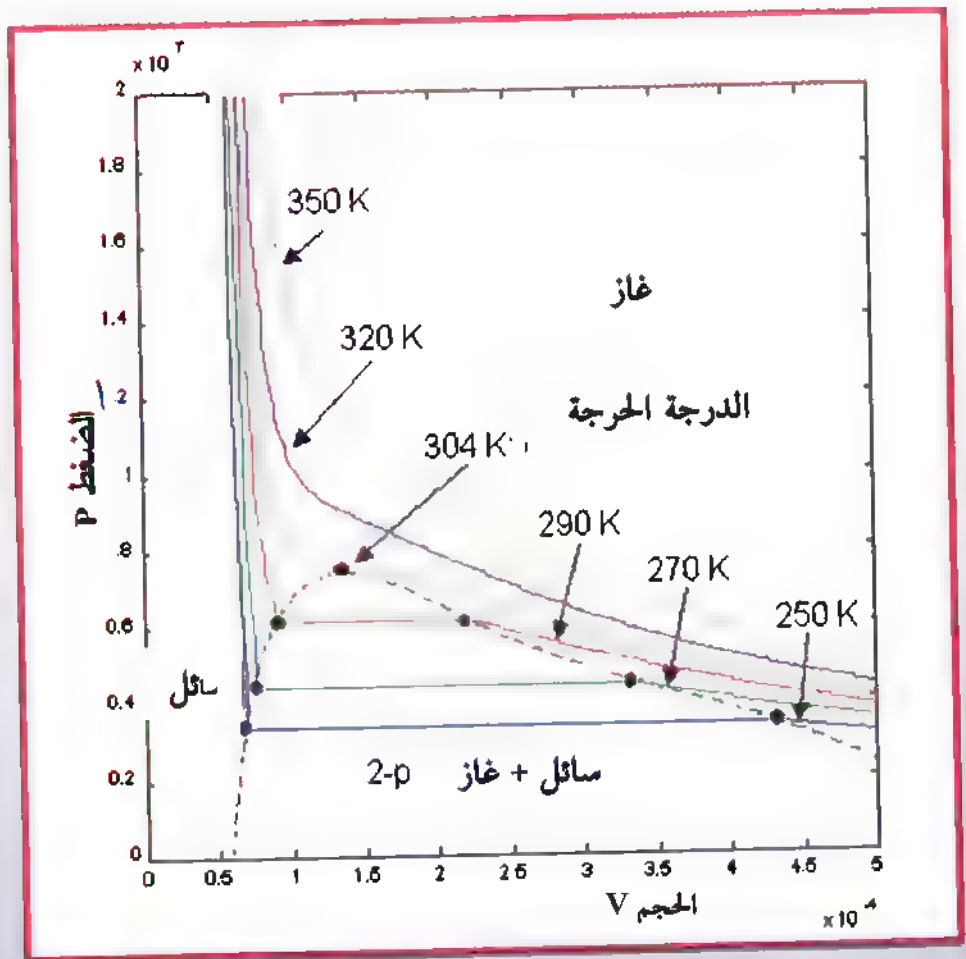
يوضح الشكل 2-17 التماثل الحراري (ثبوت درجة الحرارة) لنموذج غاز

حقيقي. يلاحظ بان النقطة الحرجة هي نقطة انقلاب وعلية فإن معادلة تغير الضغط الى الحجم بثبات درجة الحرارة تكون على الشكل الآتي:

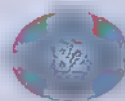
$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \quad 2-50$$

$$(\partial P^2 / \partial V^2)_T = 0 \quad 2-51$$

□



شكل 2-17 التماثل الحراري لنموذج غاز حقيقي (CO_2)



2-13 الشذوذ عن القانون العام للغازات وتأثير قوى التجاذب والتنافر

Deviation from the general law of gases and the effect of attractive and repulsive forces

اشتقت قوانين الغاز المثالي من النظرية الحركية استناداً إلى نقطتين مهمتين: الأولى إهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، والثانية عدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض. ولأن كلتا النقطتين لا يمكن تطبيقهما على الغازات الحقيقية لذا تظهر انحرافاً عن السلوك المثالي، وبالإمكان اختزال حجم الغاز بواسطة زيادة الضغط والتبريد حتى يتم تسيله ثم يتصلب في النهاية. ففي الحالة الصلبة هنالك مقاومة ملحوظة لأية محاولة أخرى في الانضغاط، ومن الواضح أن جزيئات الغاز لها حجم يمكن تقديره ومن المحتمل أن يكون بنفس درجة الحجم المحتمل لجزيئات معينة في الحالة الصلبة.

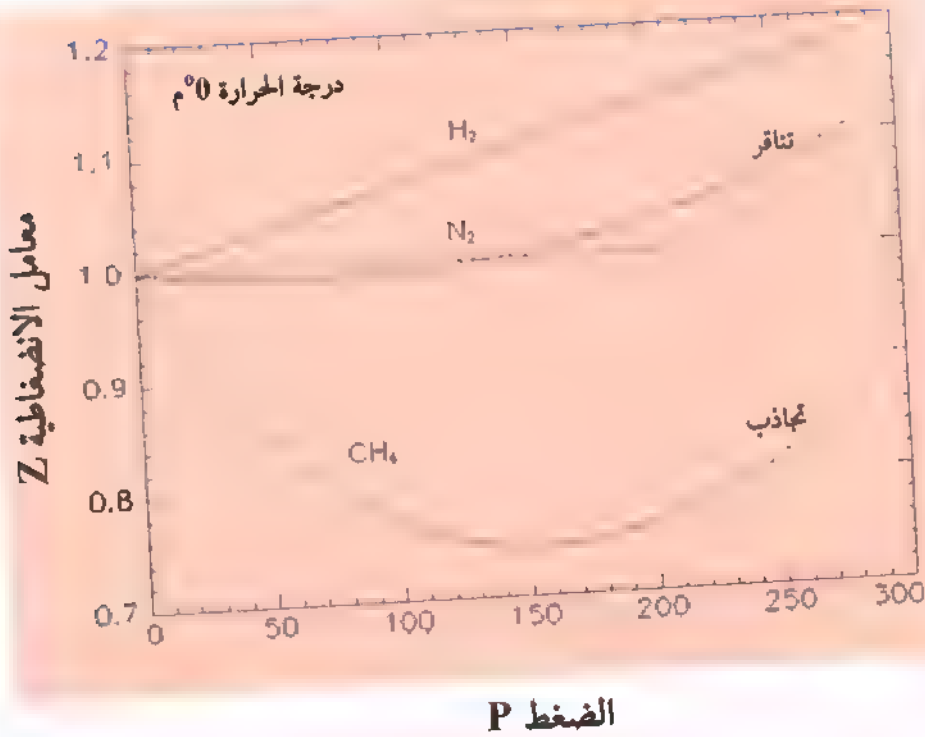
إذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسيل الغازات يصبح مستحيلاً، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغط العالية.

إن إحدى الخواص الجوهرية للسائل هي التلاصق أو التماسك والتي تعزي إلى التجاذب بين الجزيئات. إن ظاهرة التجاذب الجزيئي واضحة جلية في الغاز كما هو الحال في السائل، وهناك دليل مباشر على وجود التجاذب حصل عليه العالمان جول وتومسون سنة 1852م عندما امرر تياراً من الغاز بضغط ثابت خلال أنبوب يحتوي على سدادة مسامي (Porous plug) من الحرير أو القطن الماص، إذ لوحظ بأن الغاز المنبثق من السدادة بصورة عامة يكون أبرد من الغاز الداخل للأنبوب.

إن تغير درجة الحرارة المعروفة بتأثير جول وتومسون (Joule and)

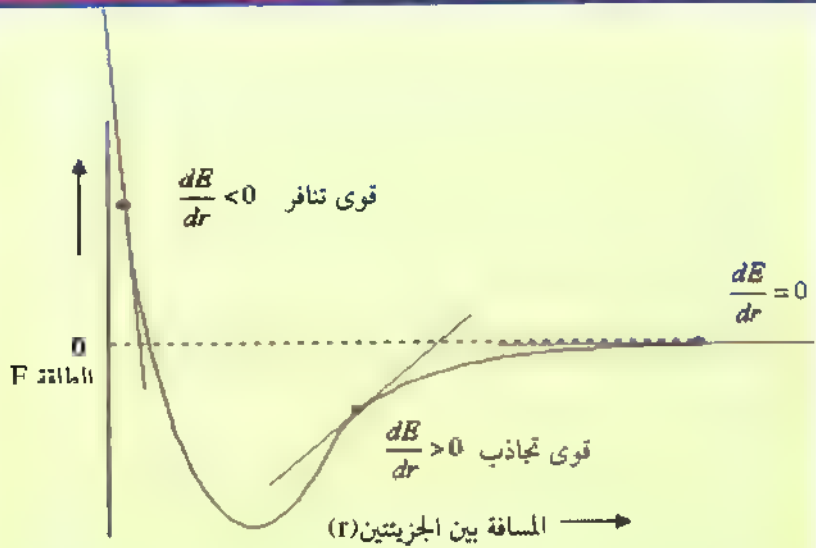
Thomson effect) هو السبب بنقصان السرعة ومن ثم الطاقة الحركية للجزيئات، ويحصل هذا لأن الطاقة يجب أن تفقد للتغلب على قوى التجاذب الجزيئية عندما يتمدد الغاز خلال مروره عبر السداد المسامي، هذا وفضلا عن تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض يجب أن تكون هنالك قوى تنافر بين الجزيئات وهذا واضح من وجود قطر تصادم معرف ويمثل هذا القطر بوجود المسافة التي بها تصبح قوى التنافر كبيرة بحيث ينعكس اتجاه حركة الجزيئات، أي من نحو بعضها البعض ثم تتجه بعيدا عن بعضها البعض. تنخفض قوى التنافر بسرعة عالية جدا عند زيادة البعد بين الجزيئات وأسرع بكثير من انخفاض قوى التجاذب. ونتيجة لهذا يتكون تجاذب بين جزيئين عندما تكون المسافة بينهما مسافة معينة وتتنافر عندما تكونان قريبتين جدا من بعضهما البعض.

الشكل 2-18 يوضح ان قوى التجاذب والتنافر تساوي صفر عندما يكون معامل الانضغاطية مساويا الى 1 (حالة الغاز المثالي كما تم توضيحه سابقا). ان ارتفاع قيمة معامل الانضغاطية مع ازدياد الضغط إلى اكثر من 1 لبعض الغازات يعني زيادة قوى التنافر ما بين الجزيئات وهذا ما يوضحه تصرف غاز الهيدروجين. على العكس من ذلك هنالك غازات أخرى مثل غاز الميثان حيث ان معامل الانضغاطية يكون اقل من 1 عند زيادة الضغط ولحد 150 جو، وهذا يعني بان جزيئاتها تنجذب إلى بعضها البعض. نلاحظ ان غاز النتروجين يمتلك الخاصيتين ولكن عند ضغوط مختلفة، حيث تنجذب جزيئات النتروجين مع بعضها البعض كلما تم زيادة الضغط ولغاية 140 جو، وبعدها تبدأ بالتنافر بعد ان تقاطع مع خط الغاز المثالي عند ضغط 140 جو.



الشكل 2-18 تأثير قيمة معامل الانضغاطية على قوى التجاذب والتنافر

تتمثل القوى بين الجزيئات (أو الذرات) عادة بدلالة مخطط الطاقة الكامنة (الشكل 2-19) الذي يمثل رسماً بيانياً بين الطاقة الكامنة المشتركة لجزيئين من الغاز كدالة للمسافة بينهما.



شكل 2-19 مخطط الطاقة الكامنة لجزيئين من الغاز

يمثل المنحنى العلوي في الشكل 2-19 منحنى التنافر، ولكي تجذب الجزيئتان قريبا من بعضهما البعض يجب أن يبذل شغل (Work) مضادا لقوة التنافر ولذلك تزداد الطاقة الكامنة للنظام عند مسافة معينة يرتفع المنحنى بمدة مبينا أن هناك زيادة سريعة بطاقة التنافر. أما تأثير التجاذب على الطاقة الكامنة فمبين بالمنحنى المنقط فبسبب ازدياد قوة التجاذب تزداد الطاقة الكامنة- ولكن بالسالب- كلما اقتربت الجزيئتان من بعضهما البعض. ويتبين من شكل المنحنيات أن زيادة قوى التجاذب يكون أقل سرعة مع اقتراب الجزيئات مع بعضهما البعض من زيادة قوى التنافر. الطاقة الكامنة المشتركة النهائية للجزيئات موضحة بالمنحنى غير المنقط في الشكل 2-19 وتمثل مجموع قوى التنافر

والتجاذب. تتغير التفصيلات الكمية لهذا المنحنى من جزيئات إلى أخرى ولكن الهيئة أو الشكل العام للمنحنى متساوية وبصورة عامة.

عند المسافات الكبيرة نسبياً تكون قيمة الطاقة الكامنة سالبة لذا يصبح تأثير التجاذب هو السائد. تزداد في البدء طاقة التجاذب النهائية عند اقتراب الجزيئين من بعضهما البعض ومن ثم عند مسافات جزيئية بينية اقرب من اقل ما في المنحنى يصبح تأثير التنافر واضحاً وتبدأ طاقة التجاذب النهائية بالتقصان مع نقصان المسافة بين الجزيئين. في النهاية عند مسافات جزيئية بينية صغيرة يلاحظ ازدياد الطاقة الكامنة النهائية بسرعة وتصبح قيمتها موجبة وهذا معناه أن قوى التنافر تكون هي المهيمنة.

عندما تصل المسافة بين الجزيئين بحيث تصبح الطاقة الكامنة مساوية إلى صفر، تتوازن قوى التنافر والتجاذب عندئذ تدعى هذه المسافة بقطر التصادم (Collision diameter).

2-14 معاملات القوة Virial Coefficients

الشكل 2-17 يوضح التماثل الحراري التجريبي لثاني أكسيد الكربون. عند الحجوم المولارية الكبيرة وفي درجات الحرارة العالية فإن التماثل الحراري (Isothermal) للغاز الحقيقي (أو يسمى خط التحارر) لا يختلف كثيراً عن التماثل الحراري للغاز المثالي.

إن الاختلافات الصغيرة تشير إلى أن الغاز المثالي هو الحد الأول من شكل التعبير الرياضي للمعادلة:

$$PV_m = RT (1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad 2 - 52$$

إن مثل هذه التعابير المبسطة كثيراً ما يتم استخدامها في الكيمياء الفيزيائية لتجنب التعقيد في الحسابات الرياضية حيث يتم اخذ الحد الأول فقط وإهمال الحدود الأخرى ومنها معادلة الغاز المثالي حيث يؤخذ فقط من المعادلة 2-52 الحد الأول لتصبح $PV_m = RT$ مع إهمال لكل الحدود الأخرى.

إن الصيغة الأكثر استخداماً هي:

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad 2-53$$

إن التعبيرين الرياضيين بالمعادلتين 2-52 و 2-53 هما صيغتين من معادلة الحالة للقوة Virial Equation State (أن كلمة Virial كلمة لاتينية تعني القوة) المعاملان B، C والليذان يعتمدان على درجة الحرارة هما معاملان القوة الثانية والثالثة علماً بأن معامل القوة الأول يساوي واحد. إن معامل القوة الثالث أقل أهمية من معامل القوة الثاني حيث أن:

$$C/V_m^2 \ll B/V_m \quad 2-54$$

وهكذا بالنسبة إلى معاملات القوة الأخرى مثل D، E، F، الخ.

الجدول 2-7 يبين قيم المعامل الثاني للقوة لمجموعة من الغازات المعروفة بدرجتين حراريتين مختلفتين.

جدول 2-7 قيم المعامل الثاني لقوة لبعض الغازات

الغاز	درجة الحرارة	
	273k	600k
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-19.6	-153.7

يمكن استخدام معادلة القوة لتوضيح نقطة مهمة وهي أنه بالرغم من أن

معادلة الحالة للغاز الحقيقي يمكن أن تتطابق مع معادلة الغاز المثالي عندما تقترب قيمة الضغط من الصفر ($P \rightarrow 0$) فإنه ليس من الضروري أن تقترب جميع خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي عند نفس الشروط ($P \rightarrow 0$). على سبيل المثال إن قيمة $\frac{dz}{dp}$ هي قيمة الميل عندما نرسم معامل الانضغاطية مقابل الضغط فإنه يساوي صفر بالنسبة للغاز المثالي (لأن قيمة Z تساوي 1 عند جميع الضغوط) ولكن للغاز الحقيقي فإنها تساوي:

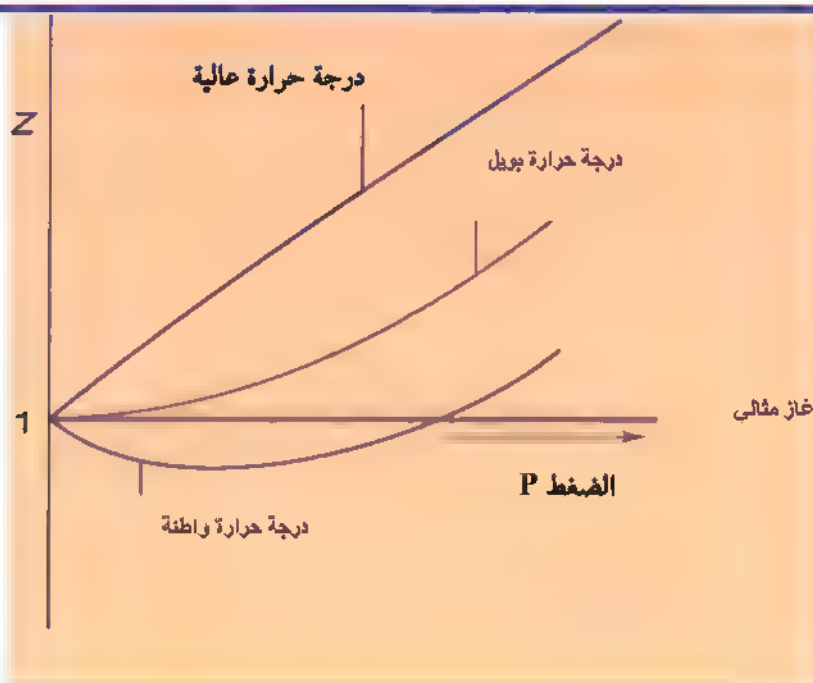
$$\frac{dz}{dp} = \bar{B} + 2pc + \dots \quad 2-55$$

وبالتالي فإن

$$\frac{dz}{dp} = \bar{B}(P \rightarrow 0). \quad 2-56$$

إن قيمة \bar{B} في المعادلة 2-56 ليس من الضروري أن تساوي صفر ومن ثم فإن قيمة الميل قد لا تساوي صفراً. لأن جميع خواص الغازات تعتمد على مثل هذه الاشتقاقات فإن خواص الغازات الحقيقية لا تتطابق مع خواص الغازات المثالية عند الضغوط الواطئة.

عندما نتفحص الشكل 2-20 نرى أنه بسبب اعتماد معاملات القوة على درجة الحرارة فيجب أن تكون هنالك درجة حرارة تكون عندها قيمة Z تقترب من القيمة واحد ($Z \rightarrow 1$) وبميل مقداره صفر عند الضغوط الواطئة إن درجة الحرارة هذه والتي عندها تتطابق خواص الغاز الحقيقي مع الغاز المثالي عندما تقترب فيه الضغوط من الصفر ($P \rightarrow 0$) تسمى درجة حرارة بويل (Boyle Temperature) T_B .



شكل 2-20 تغير معامل الانضغاطية مع ضغط الغاز عند درجات حرارة مختلفة
بناءً على ما ذكر في أعلاه فإن قيمة B في المعادلة 2-53 تساوي صفر
لتصبح المعادلة $PV_m = RT$ وكذلك في المعادلة 2-56 وبذلك فإن قيمة $\frac{dz}{dp}$
ستساوي صفرًا أيضاً. الجدول 2-8 يوضح قيم T_B لبعض الغازات المعروفة.

جدول 2-8 الثوابت الحرجة لبعض الغازات

T_B/K	Z_c	T_c/K	$V_c/\text{Cm}^3\text{mol}^{-1}$	P_c/atm	الغاز
411.5	0.272	150.7	75.3	48.0	Ar
714.8	0.274	304.2	94.0	72.9	CO ₂
22.64	0.305	5.2	57.8	2.26	He
405.9	0.308	154.8	78.0	50.14	O ₂

2-15 التكثيف + Condensation

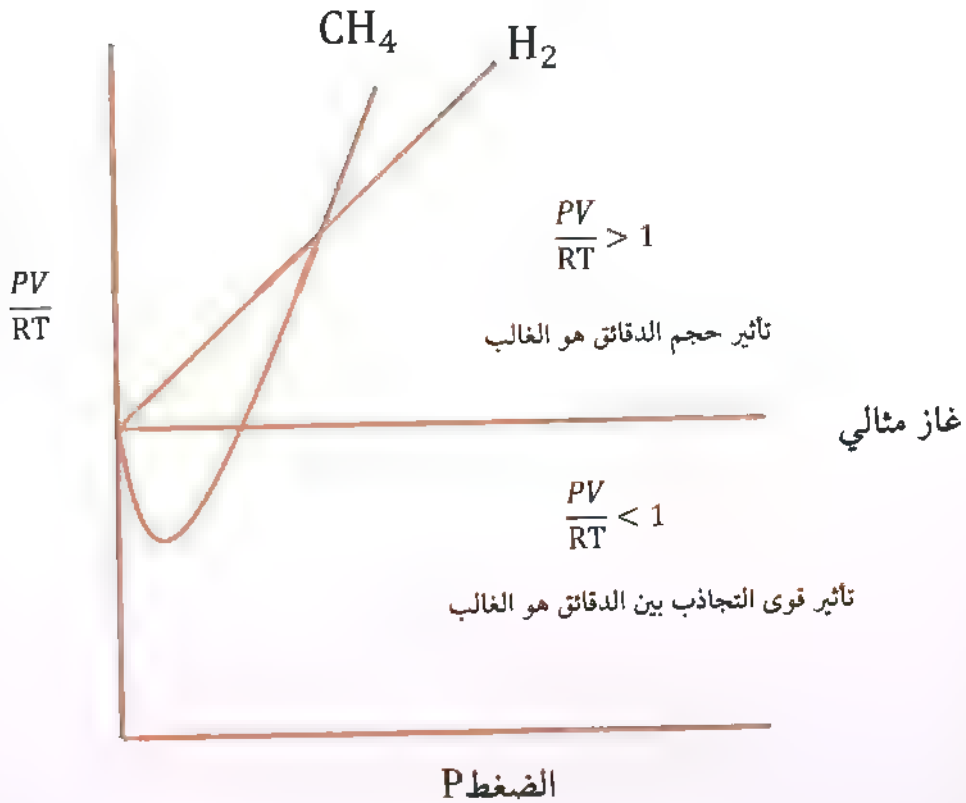
إذا قمنا بضغط الغاز في النقطة A من الشكل 2-15 بثبوت درجة الحرارة وذلك بكبس الغاز سيرتفع ضغط الغاز خاضعاً وبصورة تقريبية إلى قانون بويل. سيحدد تصرف الغاز بصورة كبيرة عن القانون عندما يتم تقليص الغاز إلى B. عند النقطة C حيث يكون ضغط غاز CO_2 (كما في الشكل 2-15) حوالي 60 جو يشد الغاز كلياً عن خواص الغاز المثالي حيث ينزل المكبس إلى الأسفل بدون زيادة بالضغط. تمثل هذه الحالة بالخط الأفقي CDE حيث نلاحظ هنالك اختزالاً كبيراً بالحجم مع بقاء الضغط ثابتاً. عند اختزال الحجم من C إلى D إلى E فإن كمية السائل المتكونة ستزداد وسوف لن تبقى أية مقاومة للمكبس حيث أن الغاز قد استجاب لعملية التكثيف.

إن الضغط عند الخط CDE حيث يكون السائل والبخار في حالة اتزان يسمى بالضغط البخاري Vapor pressure. عند النقطة E يكون الغاز قد تحول كلياً إلى سائل وإن موقع المكبس سيكون فوق سطح السائل. هذا يعني بأن أي اختزال بالحجم بعد النقطة E سيتطلب منا ضغطاً عالياً جداً حيث نلاحظ من الشكل أن الاختزال البسيط للحجم من E إلى F يتطلب ضغطاً عالياً جداً، وهذا ما يفسر صعوبة انضغاط السوائل.

2-16 معادلة فان درفالز The van der Waal's Equation

لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدرك فان درفالز (1837-1923م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تسيل الغازات (لكي يصبح الغاز حقيقياً).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحداً للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل 21-2



شكل 21-2 تأثير حجم الدقائق وقوى التجاذب

وجد عملياً أن هذه القيمة (قيمة $\frac{PV}{RT}$) تكون أقل من واحد لبعض الغازات عند الضغوط العالية. فسرت هذه الحالة بسبب التجاذب بين دقائق الغاز، في حين وجد بأن القيمة تكون أكبر من واحد عند الضغوط العالية لغازات أخرى وقد فسرت هذه الحالة بسبب حجم دقائق الغاز.

عندما تأخذ بنظر الاعتبار قوى التجاذب بين دقائق الغاز وكذلك حجم كل دقيقة من دقائق الغاز (تم إهمالها حسب فرضيات النظرية الحركية للغازات)، نرى بأنه من الضروري إجراء التصحيحات، التي وجدها فإن درفالز، يمكن معادلة الغاز المثالي لكي نصل إلى معادلة الغاز الحقيقي Real gas equation.

1- تصحيح الضغط Correction of Pressure

بينت إحدى فرضيات النظرية الحركية للغازات عدم وجود أي قوى تجاذب بين دقائق الغاز. إن هذا الافتراض غير دقيق حيث أنه بالرغم من أن القوى الرابطة بين هذه الدقائق Intermolecular اصغر جداً بالمقارنة مع القوى البينية Intramolecular. لهذه الدقائق (قوى التنافر أيضاً هي قوى) ولكنها مؤثرة وفعالة عند تسيل الغازات. إن وجود هذه القوى يعني أن جزءاً من الضغط المحسوب للغاز المثالي لم يأخذ بنظر الاعتبار وهو الضغط اللازم لغرض التغلب على هذه القوى، وعليه يجب أن نجري تصحيحاً للضغط وذلك بإضافة حد معين إلى الضغط الملحوظ Observed pressure وهذا الحد يساوي قوة التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات حيث أن:

ضغط الغاز المثالي = الضغط الملحوظ + قيمة التغلب على قوى التجاذب

بين الدقائق

$$P = P_{\text{obs}} + \frac{an^2}{V^2} \quad 2 - 57$$

إن قوى التجاذب بين الدقائق تتناسب تناسباً عكسياً مع الأس السابع لمسافات الفصل بين الجزيئات (بالنسبة للجزيئات غير القطبية) وتتناسب طردياً

مع مربع كثافة جزيئات الغاز. إن كثافة جزيئات الغاز تتناسب طردياً مع كمية الغاز (n) وعكسياً مع حجم الغاز V.

إن مربع الكثافة يتناسب مع $\frac{n^2}{V^2}$ وعليه اقترح فان درفالز إضافة الحد $(\frac{an^2}{V^2})$ إلى ضغط الغاز المثالي لإجراء التصحيح اللازم. وبذلك يكون ضغط الغاز الحقيقي كما في المعادلة 2-57.

2- تصحيح الحجم: Volume Correction

افترضت النظرية الحركية للغازات إهمال حجم دقائق الغاز، حيث افترضت بأنها لا تشغل أي حجم في الفراغ. بالرغم من أن دقائق الغاز متناهية في الصغر وهي صغيرة جداً عند مقارنتها بالحجم الكلي للغاز ولكن حجمها بالحقيقة لا تساوي صفراً إطلاقاً.

إذا كان V يمثل حجم الغاز المثالي الذي فيه يتحرك الغاز ضمن الوعاء، فإن حجم الغاز الملحوظ Observed Volume والذي يمثل حجم الوعاء يجب أن يحتزل بمحد معين، ويسمى الحجم المشارك Covolume ويرمز له بالحرف (b). يساوي b تقريباً أربعة أضعاف الحجم المشغول من قبل الغاز وقيمه تتناسب طردياً مع كمية الغاز (n) وعليه فإن التصحيح سيكون الشكل الآتي:

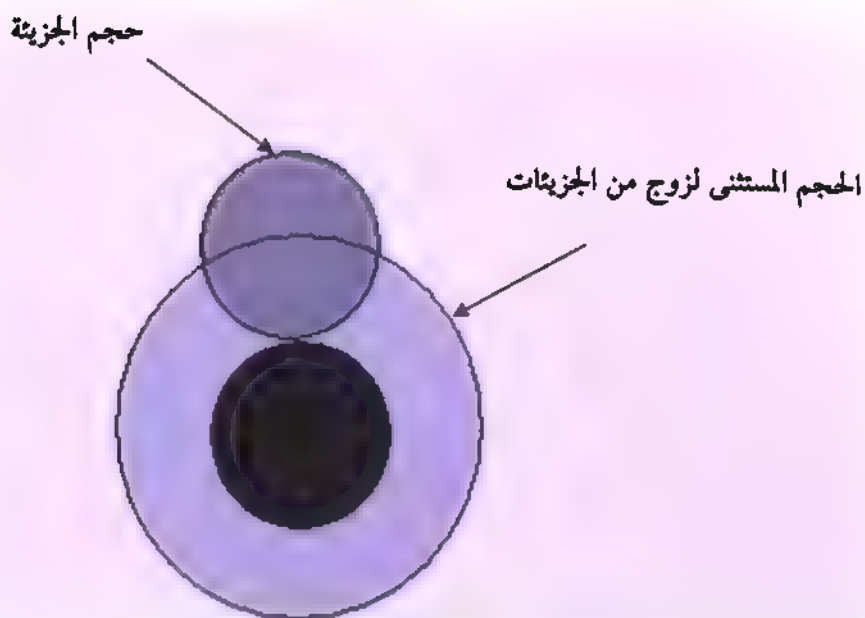
$$V = V_{\text{obs}} - nb \quad 2 - 58$$

يسمى كذلك الحجم المستثنى excluded volume، وهو الحجم الذي لا تستطيع الجزيئات التحرك ضمنه، والشكل 2-22 يوضح معنى هذا الحجم. وبذلك فإن معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي ستأخذ الشكل الآتي:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad 2-59$$

ولول واحد من الغاز ستكون:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad 2-60$$



شكل 2-22 حجم الجزيئة والحجم المستثنى

وإن قيمة الضغط ستكون:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad 2-61$$

حيث أن a , b هما ثابتان ويوضح الجدول 2-9 قيماً مختلفة لهذين الثابتين لغازات مختلفة معروفة علماً بأن القيم المذكورة لهما هي قيم تجريبية.

جدول 2-9 قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

الغاز	(a) لتر ² (دسم ⁶) - ضغط جو مول ²	(b) لتر (دسم ³) - مول ¹
الهيدروجين	0.2444	0.02661
النيون	0.2107	0.01709
الهيليوم	0.03412	0.02370
الاركون	1.3450	0.03219
الكربون	2.318	0.03978
الزيتون	4.194	0.05105
الاوكسجين	1.360	0.03183
النيتروجين	1.390	0.03913
الكلور	6.493	0.05622
اول اوكسيد الكربون	1.490	0.0400
ثاني اوكسيد الكربون	3.592	0.04267
الميثان	2.253	0.04278
كلوريد الهيدروجين	3.80	0.04100
الامونيا	4.170	0.03707
الاثيلين	4.471	0.05714
الاستيلين	4.400	0.0510
الايثان	5.489	0.06380
الماء	5.464	0.03049
ثاني اوكسيد الكبريت	6.700	0.05600
البنزين	18000	0.1154

١٧٢ المبدأ الأساسي لمعادلة فان در فالز:

The principals feature of van der Wall's Equation

الغازات والسوائل تتواجد سوية عند توازن قوى التماسك والتشتيت. ثوابت فان درفالز لا تعتمد على درجة الحرارة والضغط ولها قيمة خاصة لكل غاز من الغازات. ان الثابت a خاص بتصحيح الضغط ويمثل قيمة التجاذب بين دقائق الغاز، اما الثابت b فهو خاص بتصحيح الحجم وله ارتباط بحجم جزيئة الغاز، وكما يأتي:

$$P = P_{obs} + \frac{an^2}{V^2}$$



تجاذب

$$V = V_{obs} - nb$$



تنافر

هنالك علاقة ما بين الثوابت الحرجة Critical Constants و ثوابت معادلة فان درفالز.

عندما تكون درجة الحرارة اقل من الدرجة الحرجة فإن التماثل الحراري المحسوب يتأرجح ما بين أعلى قيمة وأوطأ قيمة مارا بقيمة صفر. نستنتج من ذلك بأنه بإمكاننا أن نجد الثوابت الحرجة بحساب المشتقات ونجعلها تساوي صفر حيث تكون $T = T_c$:

$$\frac{dP}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad 2-62$$

$$\frac{d^2P}{dV_m^2} = \frac{RT^2}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad 2-63$$

ومجل المعادلتين أعلاه نحصل على:

$$V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

ومن الثوابت أعلاه بإمكاننا حساب Z_c

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad 2-64$$

18-2 معادلات الحالة الأخرى: Other Equations of State

هنالك معادلات أخرى للحالة ويكثر استخدامها ومن أشهر هذه المعادلات:

1- معادلة بيرثلوت Bertheot Equation:

قام العالم دانيال بيرثلوت Daniel Bertheot (1865-1927) بتطوير المعادلة الآتية:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2 T}\right) (V_m - b) = RT \quad 2-65$$

2- معادلة دايتي راسا Dieterici Equation:

قام العالم دايتي راسا عام 1899 بتقديم هذه المعادلة:

$$(P e^{-\frac{a}{V_m RT}}) (V_m - B) = RT \quad 2-66$$

حيث أن الثوابت a , b هي لا تساوي بالضرورة ثوابت معادلة فان درفالز

3- معادلة كامبيرلينك ادينسي :Kamerlingh Onnes Equation

معادلة كامبيرلينك ادينسي هي احد معادلات القوة Virial Equation وهي معادلة قام باقتراحها العالم كامبيرلينك ادينسي عام 1901 وهي كالآتي:

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad 2-67$$

المعاملات B و C و D تسمى معاملات القوة الثانية والثالثة والرابعة في حين أن R يمثل معامل القوة الأولى.

4- معادلة بياتي ويردكمان: Beattie – Bridgeman Equation

هذه المعادلة ايضا من معادلات القوة ثم اقترحها العالمان الامريكيان الاسكندر بياتي وارسكار بردكمان وذلك عام 1927 وهي كالآتي:

$$P = \frac{RT[1 - (C/V_m T^3)](V_m + B)}{V_m^2} - \frac{A}{V_m^2} \quad 2-68$$

حيث أن:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m}\right) \quad 2-69$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m}\right) \quad 2-70$$

وإن a و b و A و B و C ثوابت محددة تجريبيا والجدول 2-10 يوضح قيم الثوابت الخمسة في هذه المعادلة إضافة إلى قيمة ثابت الغاز R حيث أنها تساوي $145 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

جدول 10-2 الثوابت المستخدمة في معادلة بياتي وبردكمان حيث

$$R = 8.3145 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

الغاز	A_0	a	B_0	b	C
	$\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$10 \text{ m}^3 \text{ k}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	0.00219	39.84	14.00	0.0	0.0045
Ne	0.02153	21.96	20.60	0.0	0.101
Ar	0.13078	23.28	39.31	0.0	5.99
H ₂	0.02001	-5.06	20.96	-43.59	0.0504
N ₂	0.1362	26.17	50.46	-6.91	4.20
O ₂	0.1511	25.62	46.24	4.208	4.80
CO ₂	0.5728	71.32	104.76	72.35	66.00
CH ₄	0.23071	18.55	55.87	-15.87	12.83
(C ₂ H ₅) ₂ O	3.1692	124.26	454.46	119.54	33.33

أمثلة الفصل الثاني

مثال 1-2: قارن بين الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات النتروجين وذرات الهيليوم عند 298 كلفن.

بالنسبة للنتروجين:

$$rms = \sqrt{\frac{3(8.314)(298)}{0.028}}$$

$$= 515 \text{ m/s}$$

أما بالنسبة للهيليوم:

$$rms = \sqrt{\frac{3(8.314)(298)}{0.004}}$$

$$= 1363 \text{ m/s}$$

مثال 2-2: إذا علمت أن الجذر التربيعي لمتوسط مربع سرعة جزيئات النتروجين يساوي 515 م ثا⁻¹ عند 298 كلفن. احسب قيم السرعة الأخرى عند نفس الظروف باستخدام نسب السرعة إلى بعضها.

$$\frac{\bar{C}}{rms} = \frac{0.92}{1}$$

$$\bar{C} = 0.92 rms$$

$$= 0.92 \times 515$$

$$= 473.8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\frac{\alpha}{rms} = \frac{0.82}{1}$$

$$\bar{C} = 0.82 rms$$

$$= 0.82 \times 515$$

$$= 422.3 \text{ m s}^{-1}$$

مثال: 2-3 احسب النسبة $\frac{\bar{C}}{rms}$ لجزيئات الغاز السبعة المبينة في الجدول:

Molecule	1	2	3	4	5	6	7
Speed / m s^{-1}	370	400	380	420	300	440	480

$$\bar{C} = (370 + 400 + 380 + 420 + 300 + 440 + 480) / 7 = 398 \text{ m s}^{-1}$$

$$rms = (370^2 + 400^2 + 380^2 + 420^2 + 300^2 + 440^2 + 480^2) / 7$$

$$= 402 \text{ m s}^{-1}$$

$$\bar{C} / rms = 398 / 402 = 0.99$$

مثال 2-4: احسب نسبة سرعة تدفق غاز الهيليوم إلى سرعة تدفق غاز ثاني
أكسيد الكبريت عند نفس الدرجة الحرارية والضغط.

$$\frac{R_{\text{He}}}{R_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{He}}}}$$

$$= \sqrt{\frac{64.1}{4.0}}$$

$$= \sqrt{16} = 4 \therefore R_{\text{He}} = 4R_{\text{SO}_2}$$

مثال 2-5: يتدفق غاز الهيدروجين خلال ثقب صغير بمقدار 5.2 مرة أسرع من
غاز مجهول بنفس الحجم ومن خلال نفس الثقب عند نفس الدرجة
الحرارية والضغط. احسب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

$$\frac{R_{H_2}}{R_x} = \sqrt{\frac{M_x}{M_{H_2}}}$$

$$5.2 = \sqrt{\frac{M_x}{2.0}}$$

$$27 = \frac{M_x}{2.0}$$

$$M_x = 27 \times 2 = 54 \text{ g/mol}$$

مثال 2-6: جد قيمة $\frac{C_1}{C_2}$ و $\frac{Z_1}{Z_2}$ لغاز مثالي عند

أ- تضاعف درجة حرارته عند ثبوت الضغط.

ب- تضاعف الضغط عند ثبوت درجة الحرارة.

لإيجاد قيمة $\frac{C_1}{C_2}$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{2^{1/2}} = 0.7$$

أ

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{1} = 1$$

ب

ولإيجاد قيمة $\frac{Z_1}{Z_2}$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{2^{1/2}}{1} = 1.41$$

أ

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{1}{2} = 0.5$$

ب

مثال 2-7: جد قيمة متوسط المسار الحر وقطر التصادم وعدد التصادم لجزيئات

غاز الاوكسجين عند درجة حرارة الصفر المئوي وضغط 10 /32S

نيوتن متر⁻² اذا علمت ان معامل اللزوجة لغاز الاوكسجين يساوي

$$1.92 \times 10^{-5} \text{ نيوتن نانومتر}^{-2}.$$

$$\gamma = 0.499 P \bar{C} \lambda$$

نستخدم الوحدات كما يأتي:

$$P = Kgm^{-3}$$

$$\gamma = NSm^{-2}$$

$$\bar{C} = ms^{-1}$$

$$\lambda = m$$

وبالتعويض نجد ان:

$$\lambda = 63.4nm$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}}$$

$$Z = 2N^2\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

$$N = \frac{\text{عدد أفوكادرو}}{n}$$

$$N = \frac{101325 \times 10^{-6} \times 6.023 \times 10^{23}}{8.314 \times 273.15}$$

$$= 2.687m$$

$$\therefore Z = 9.02 \times 10^{28} Cm^{-2} S^{-1}$$

مثال 2-8: احسب الضغط الذي يسلطه 84غم من غاز الامونيا في وعاء حجمه 5 لتر:

- في حالة كون الغاز مثاليا

- في حالة كون الغاز حقيقيا.

أ-

$$n = 84.0 \times \frac{1}{17.0} = 4.94 \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(4.94)(0.0821)(473)}{5.00}$$

$$P = 38.4 \text{ atm}$$

ب-

$$n = 4.94 \quad a = 4.17 \quad b = 0.0371$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \therefore$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{(4.94)(0.0821)(473)}{5.00 - (4.94)(0.0371)} - \frac{(4.94)^2(4.17)}{(5.00)^2}$$

$$P = \frac{191.8}{4.817} \quad 4.07 \text{ atm} = (39.8 - 4.1)$$

$$P = 35.7 \text{ atm}$$

نلاحظ ان الفرق يساوي 7.6 % بين ضغط الغاز المثالي وضغط الغاز

الحقيقي.

مثال 2-9: 1 مول من غاز ثاني اوكسيد الكربون عند درجة حرارة 273 كلفن يشغل حجما قدره 22.4 لتر.

أ- احسب ضغط الغاز اذا كان الغاز مثاليا.

ب- احسب ضغط الغاز اذا كان الغاز حقيقيا، علما بان a لغاز ثاني اوكسيد الكربون يساوي 3.592 لتر² جو مول² وقيمة الثابت b تساوي 0.04267 لتر مول⁻¹.

قارن بين النتيجةين.

أ-

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00)(0.0821)(273.15)}{22.4}$$

$$P = 1.00 \text{ atm}$$

$$(P + \frac{a n^2}{V^2})(v - nb) = n R T \quad \text{ب-}$$

$$P + \frac{(5.592)(1.00)^2}{(22.4)^2} [22.4 - (1.00)(0.04267)]$$

$$= (1.00)(0.08206)(273.15)$$

$$P = 0.995 \text{ atm}$$

نلاحظ ان الفرق بين الضغط في حالة كون الغاز حقيقيا لا يختلف كثيرا عن ضغط الغاز المثالي، ولو ان الضغط في الغاز المثالي اكبر.

مثال 2-10: اعد حسابات المثال 2-9 ولنفس الغاز وبنفس الظروف اذا كان حجم الغاز يساوي 0.2 لتر. ثم بين اسباب اختلاف النتائج عن المثال السابق.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00)(0.0821)(273.15)}{0.20}$$

$$P = 112 \text{ atm}$$

$$P + \frac{(3.592)(1.00)^2}{(0.200)^2} [0.200 - (1.00)(0.04267)]$$

$$= (1.00)(0.08206)(273)$$

$$P = 52.6 \text{ atm}$$

نلاحظ بان ضغط الغاز المثالي اكبر بكثير من ضغط الغاز الحقيقي، فهو يساوي أكثر من ضعف الضغط للغاز الحقيقي. عند المقارنة بين النتيجتين في المثالين 2-7 و 2-8 نلاحظ بان الحيود عن خواص الغاز المثالي تزداد كلما كانت جزيئات الغاز اقرب الى بعضها البعض وذلك لازدياد عدد التصادمات وزيادة تأثير قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات غاز ثاني اوكسيد الكربون.

الفصل الثالث

CHAPTER THREE

القانون الأول للترموديناميك

The First Law of Thermodynamics

الفصل الثالث

القانون الأول للترموديناميك

The First Law of Thermodynamics

Introduction	1-3 مقدمة
System	2-3 النظام
Open System	1-2-3 النظام المفتوح
Closed System	2-2-3 النظام المغلق
Isolated System	3-2-3 النظام المعزول
Energy, Heat and Work	3-3 الطاقة والحرارة والشغل
The First Law of Thermodynamics	4-3 القانون الأول للترموديناميك
Mathematical Expression of the First Law of Thermodynamics	5-3 الصيغة الرياضية للقانون الأول للترموديناميك
State functions and there's Mathematical properties	6-3 دوال الحالة وصفاتها الرياضية
Kinds of Thermodynamics process	7-3 أنواع العمليات الترموديناميكية
Change in: Energy at constant Volume and change in Energy at constant pressure	8-3 التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط
Heat Capacities	9-3 السعات الحرارية
Joule and Thomson Experiment	10-3 تجربة جول و ثومسون
First law of Thermodynamics	11-3 القانون الأول للترموديناميك
The change in volume and pressure at constant temperature in the reversible adiabatic expansion	12-3 التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة والتمدد الرجوعي الاديباتيكي (الكظيم)
Types of Work	13-3 أنواع الشغل
Reversible and Irreversible Work	14-3 الشغل الرجوعي والشغل غير الرجوعي
Examples	أمثلة

الفصل الثالث

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

1-3 مقدمة : Introduction

الثرموديناميك (الدينامية الحرارية) Thermodynamics هو فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يهتم بالعلاقات بين الصفات المنظورة (العيانية) Macroscopic properties للأنظمة مثل درجة الحرارة والحجم والضغط. ويعد من التقنيات الأكثر قدرة على تفسير الظواهر الطبيعية ولا ينظر في سرعة تغيير النظام من حالة إلى أخرى أي أنه لا يهتم في تأثيرات عامل الزمن، كما أنه لا يعتمد على خصوصية التركيب الجزيئي للمادة أو على ميكانيكية التوصل على حالة الموازنة التام والنهائية. تم اكتشاف قوانين الثرموديناميك (الدينامية الحرارية) خلال القرن التاسع عشر خلال جهود تجريبية كبيرة قام بها العلماء. هنالك خمسة قوانين للثرموديناميك وهي قانون الصفر والاول والثاني والثالث والرابع ويتم التركيز عادة في جميع المصادر على ثلاثة قوانين وهي القانون الأول والثاني والثالث.

الثرموديناميك مأخوذة من اللغة الاغريقية وهي مشتقة من كلمة therme وتعني حرارة (Heat) و dynamikos وتعني قوة (power).

2-3 النظام : System

في مفهوم الكيمياء الفيزيائية، الكون universe يقسم على جزئين، الجزء الأول هو النظام System، والآخر هو المحيط Surrounding. يعرف النظام بأنه

ذلك الجزء من الكون الذي نرغب بدراسته وتكون له حدود معينة كيميائية أو فيزيائية وهي على أشكال مختلفة مثل وعاء التفاعل أو ماكينة أو خلية كهروكيميائية أو خلية بايولوجية أو غيرها. هنالك ثلاثة أنواع من الأنظمة.

1-2-3 النظام المفتوح : Open System

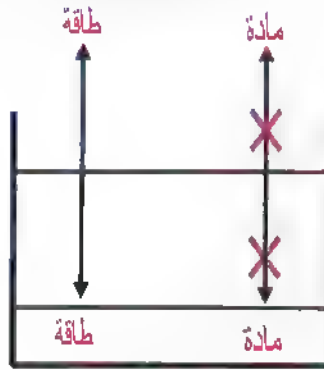
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك أناء يحوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة، وكذلك بالإمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط والشكل 1-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 1-3 نظام مفتوح

2-2-3 النظام المغلق : Closed System

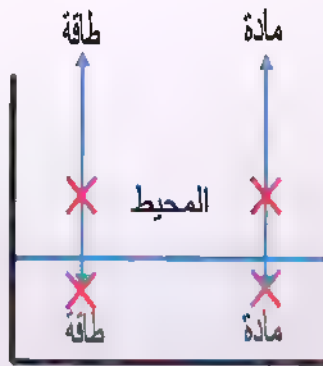
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل (جدار الإناء من النوع المنفذ للإشعاع الحراري) (Diathermic) حيث أن هذا النوع من الأنظمة يسمح بتبادل الطاقة ولكنه مغلق بحيث لا يمكن نقل المادة إلى المحيط ولا يمكن أن نضيف له مادة من المحيط الشكل 2-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 2-3 نظام مغلق

3-2-3 النظام المعزول: Isolated System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي لا يسمح بتبادل الطاقة كما لا يسمح بتبادل المادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك قنينة الترموس المغلقة حيث يكون الحاجز ما ين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتي (ثابت الحرارة) adiabatic الشكل 3-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 3-3 نظام معزول

3-3 الطاقة والحرارة والشغل: Energy, Heat and Work

تعرف طاقة النظام (U)* بأنها الإمكانية أو الاستطاعة على انجاز شغل، في حين أن الشغل (W) يعرف بأنه انتقال الطاقة من نظام ميكانيكي إلى نظام ميكانيكي آخر وبدلالة القوة والإزاحة. تعرف الحرارة (q) بأنها انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

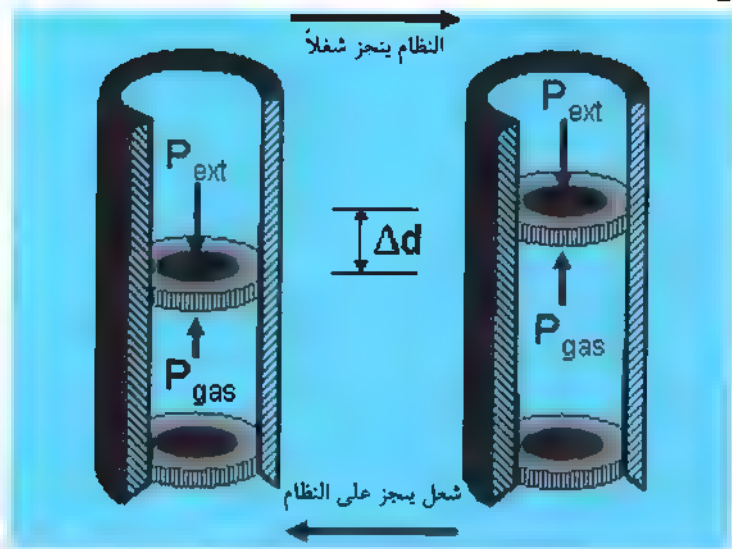
نستنتج من التعاريف السابقة بأن هنالك علاقة ما بين المفاهيم الثلاثة وهي الطاقة والحرارة والشغل، كما نفهم بأن الحرارة والشغل هما شكلان من أشكال انتقال الطاقة، أو بعبارة أخرى أن الحرارة والشغل ميكانيكيتان يتم بواسطتهما تبادل الطاقة فيما بينهما وإن انتقال الطاقة من وإلى النظام المكون على شكل حرارة أو شغل.

بالرغم من أوجه التشابه الموجودة ما بين الحرارة والشغل، هنالك بعض الاختلافات، طريقة انتقالهما ما بين الأنظمة وبين النظام والمحيط وطريقة تحويلهما من شكل لآخر والتغير الحاصل في انتظام جزيئات النظام أو المحيط عند الانتقال (سيتم توضيح ذلك لاحقاً إن شاء الله) تنتقل الحرارة بين الأنظمة المختلفة أو بين النظام والمحيط عن طريق الاتصال أو الإشعاع في حين يتم انتقال الشغل بصورة ميكانيكية.

لا يمكن تحويل الحرارة بصورة كلية إلى شغل في حين أن الشغل يتحول إلى حرارة بصورة تامة. أن الحرارة تسبب في زيادة الحركة العشوائية لجزيئات النظام أو المحيط عند انتقالها إلى النظام أو المحيط في حين أن انتقال الشغل يؤدي إلى حصول حركة منتظمة (غير عشوائية) لجزيئات النظام أو المحيط الذي ينتقل إليه. هنالك مفهومين يجب أن نميز بينهما وهما أن يتم انجاز شغل (على) النظام

* في بعض المصادر يتم استخدام E للتعبير عن طاقة النظام

أو أن النظام ينجز شغلاً. الحالة الأولى وتشمل القيام بضغط غاز في نظام معزول فإن إمكانية النظام على إنجاز شغل ستزداد وبذلك فإن طاقة النظام ستزداد في حين أنه عندما ينجز النظام شغلاً (مثل تمدد الغاز داخل اسطوانة) فإن طاقة النظام ستختزل كما أن استطاعة النظام على إنجاز شغل ستختزل أيضاً. الشكل 3-4 يوضح الفرق بين المفهومين.



شكل 3-4 الفرق مابين إنجاز شغل على النظام وإنجاز الشغل من قبل النظام

إن التفسير الجزيئي للطاقة والحرارة والشغل، هو أن الحرارة تعني انتقال الطاقة من خلال حركة غير منتظمة للجزيئات وإن هذه الحركة غير المنتظمة للجزيئات تسمى الحركة الحرارية Thermal motion. إن الحركة الحرارية للجزيئات في المحيط الحار تعمل على تحفيز جزيئات النظام الأبرد على الحركة ونتيجة لذلك فإن طاقة النظام ستزداد وعندما تنتقل الحرارة من النظام إلى المحيط الأبرد فإن جزيئات النظام تحفز الحركة الحرارية للجزيئات بالمحيط. وبذلك فإن طاقة النظام ستختزل. وعلى العكس من ذلك فإن الشغل هو انتقال الطاقة عبر

الجزيئات ولكن بحركة منتظمة، عندما يتم رفع ثقل أو خفضه فإن ذراته تتحرك بصورة منتظمة وعندما ينجز النظام شغلاً فإن ذرات أو الإلكترونات المحيط سوف تتحرك بحركة منتظمة وعندما يتم انجاز شغل على النظام فإن جزيئات المحيط سوف تعمل على انتقال الطاقة إلى النظام وبصورة منتظمة.

3-4 القانون الأول للترموديناميك:

The First Law of Thermodynamics

هنالك عدة صيغ للقانون الأول للترموديناميك كغيره من قوانين الترموديناميك الأخرى. من أبسط الصيغ للقانون الأول للترموديناميك الصيغة الآتية:

- (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث).

واستناداً إلى هذه الصيغة يسمى القانون الأول للترموديناميك بقانون حفظ الطاقة. تعني هذه الصيغة بأن طاقة النظام يمكن أن تتحرك أو تتغير ويمكن السيطرة عليها وتخزينها وبعثتها ولكن لا يمكن إفنائها أو خلقها من العدم.

يحصل لدى البعض ارتباك في مفهوم حفظ الطاقة، ويعتقد باننا عندما نقوم بحرق كمية من الحطب، فإننا نخلق الطاقة الضوئية والطاقة الحرارية وفي الوقت نفسه نفني مادة الحطب. إن هذا الفهم السطحي لما يحصل من عمليات عند حرق الحطب، فهم خاطئ. إننا في الحقيقة عندما نقوم بعملية الحرق، فإننا فقط نغير في مواقع المادة والطاقة وتحول المادة إلى طاقة. إن المادة المحترقة لها طاقة كيميائية كامنة في الجزيئات المكونة لها، وإن هذه الطاقة تتحرر عند الاحتراق وتظهر لنا على شكل ضوء وحرارة. المادة الموجودة في الحطب تتحول إلى جزيئات الدخان والرماد والسخام، وإن الكتلة الكلية للحطب المحترق تساوي كتلة وطاقة الدخان

والرماد والسخام والحرارة والضوء التي تكونت بعد الاحتراق.
الصيغة الثانية للقانون تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام تتغير عندما ينجز شغلا او عندما يتم تسخين النظام او تبريده).

وهذه الصيغة تعني بان الطاقة الكلية للنظام يمكن ان تتغير زيادة او نقصانا وذلك عند انجاز شغل على النظام او عندما ينجز النظام شغلا او عند تسخين النظام او تبريده، وهذا يعني تحول الطاقة من صيغة او شكل إلى اخر مع الاحتفاظ بالمقدار الكلي لها.

الصيغة الثالثة للقانون تنص على:

- (اي نظام ثرموديناميكي في حالة اتزان له طاقة داخلية، والتغير بهذه الطاقة بين اي حالتين لهذا النظام تساوي الفرق ما بين الحرارة المكتسبة من قبل النظام و الشغل المنجز من قبل النظام).

وهذه الصيغة تعني انه عند انتقال حالة النظام من حالة إلى حالة أخرى (النظام في الحالتين في حالة اتزان)، فان التغير في طاقته الداخلية تساوي الفرق ما بين كمية الحرارة التي يتسلمها النظام من المحيط وكمية الشغل المنجز من قبل النظام.

الصيغة الرابعة تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام المعزول ثابتة، ولكن يمكن ان تتحول من شكل إلى شكل اخر).

وهذه الصيغة لا تختلف عن الصيغ السابقة حيث ان الطاقة الداخلية للنظام المعزول تبقى ثابتة ولكن يمكن ان تتغير في داخل النظام من شكل الى شكل اخر.

3-5 الصيغة الرياضية للقانون الأول للثرموديناميك :

Mathematical Expression of the First Law of Thermodynamics

الطاقة الكلية للنظام و تسمى بالطاقة الداخلية في الثرموديناميك تساوي مجموع الطاقات الحركية لكل الدقائق المكونة للنظام اضافة الى الطاقات الكامنة الناتجة من تداخل تلك الدقائق، ويرمز للتغير بالطاقة الداخلية ΔU وهي تعبر عن التغير في الطاقة الداخلية للنظام من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B:

$$\Delta U = U_B - U_A \quad 3-1$$

تصبح المعادلة 3-1 بصورة التعبير التفاضلي واستنادا الى الصيغ التي تم ذكرها للقانون الأول للثرموديناميك على النحو الآتي:

$$dU = dQ + dW \quad 3-2$$

حيث تمثل Q كمية الحرارة المكتسبة او المفقودة من قبل النظام و W الشغل الذي قد ينجزه النظام او الذي ينجز على النظام.

اشارة Q و W تكون موجبة او سالبة حسب الحالات الآتية:

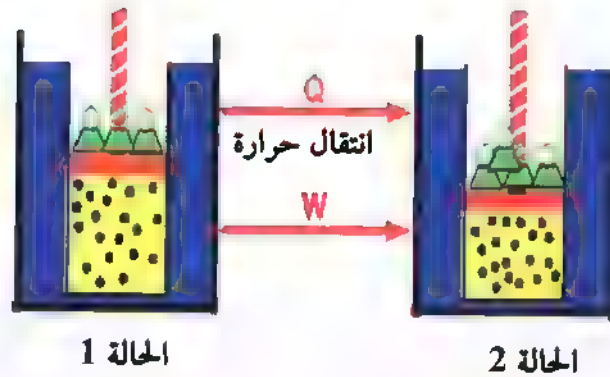
Q تكون موجبة عندما يتم انتقال الحرارة إلى النظام (عندما يكتسب النظام حرارة).

Q تكون سالبة عندما يتم انتقال الحرارة من النظام إلى المحيط (عندما يفقد النظام حرارة).

W تكون موجبة عندما يتم انجاز شغل على النظام.

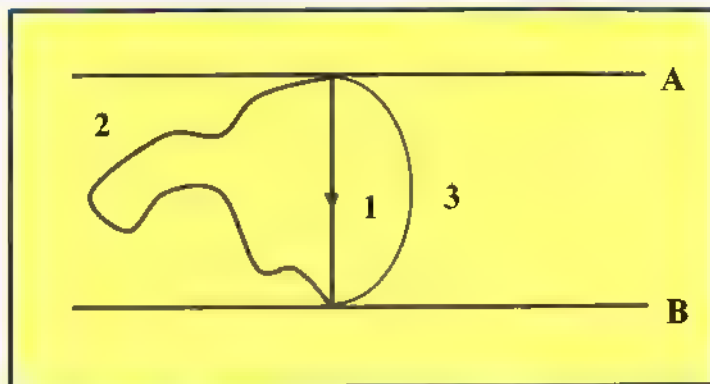
W تكون سالبة عندما ينجز النظام شغلا.

الشكل 3-5 يعبر عن القانون الأول للترموديناميك.



شكل 3-5 مخطط القانون الأول للترموديناميك

تعتمد (ΔU) على الحالتين الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام في التحول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية. يمكن للنظام أن يتحول من (A) إلى (B) خلال طرق مختلفة كما موضح بالشكل 3-6.



الشكل 3-6 الطرق المحتملة للانتقال بين الحالتين (A) و (B)

3-6 دوال الحالة وصفاتها الرياضية

State Functions and their Mathematical Properties

تتمركز خواص الغاز المثالي بالضغط والحجم ودرجة الحرارة فإذا علم اثنان منهما يمكن حساب الثالث، ويمكن القول بأن درجة الحرارة دالة لكل من الضغط والحجم كما يأتي:

$$T = f(P, V) \quad 3-3$$

تدعى المعادلة 3-3 بأنها معادلة الحالة، وبما أن الطاقة الداخلية (U) تختلف عن كل من (W) و (q) لأنها تعتمد على حالات النظام فقط، لذلك فإذا ثبت كل من (P) و (T) يجب على (U) أن تتخذ قيمة معروفة وبمعنى آخر (U) مثل (T) و (P) و (V) هي دالة للحالة.

من المحتمل اعتماد دوال الحالة على كتلة المادة فمثلاً (V) و (U) تصبح ضعف قيمتها إذا ضوعفت كمية المادة في النظام (مع بقاء الكميات الأخرى متساوية). تدعى هذه الخواص بالخواص الشاملة أو الممتدة (Extensive)

properties. أما (P) و (T) فهما لا يعتمدان على كمية المادة قيد الدرس وتدعى هذه الخواص بالخواص المركزة (Intensive Properties). خلاصة القول أن كل كمية فيزيائية تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام تدعى دالة الحالة مثل (dU) و (dV) و (dT) وأن كل كمية فيزيائية تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية له لا تعد دالة للحالة مثل (W) و (Q) تكتب هذه الرموز بهذا الشكل لأنه لا يمكن أخذ التكامل للكمية الفيزيائية التي لا تعد دالة للحالة ولأن تكاملها لا يعطى قيمة مفردة) ومثال على ذلك فإن التعبير الرياضي يمكن كتابته كالاتي:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A \quad 3-4$$

$$\Delta Q = \int_A^B \delta Q \neq Q_B - Q_A \quad 3-5$$

لدوال الحالة عدد من الصفات الرياضية وهي كالاتي:

أ- يجب أن يؤدي تكامل الكمية ΔU إلى قيمة معرفة وهي $(U_B - U_A)$:

$$\Delta U = \int_A^B dU \quad 3-6$$

لا تعتمد على طريق التكامل بين الحدود (A) و (B)، عندئذ يقال على (dU) بأنه تفاضلي تام (أو دقيق)، أما الكمية ΔW فلا يمكن تكاملها إذا علمت حالتنا النظام الابتدائية والنهائية لأن الضغط (P) دالة للحجم (V) ودرجة الحرارة (T) بالوقت نفسه.

$$\Delta W = \int_A^B \delta w = \int_A^B p dV \quad 3-7$$

علما بأن (T) يمكن أن تتغير على طول طريق التكامل واستنادا لذلك تدعى المتفاضلات (dU) و (dV) و (dT) تفاضليات تامة او تفاضليات مضبوطة Exact differentials or Complete differentials أما المتفاضلات δQ و δW or Incomplete differentials تفاضليات غير تامة او تفاضليات غير مضبوطة Inexact differential لأنهما لا تعتمدان على حالي النظام الابتدائية والنهائية بل تعتمدان على الطريق بين هاتين الحالتين وأنهما لا يعدان دوالاً للحالة. ولكن القانون الأول للدينامية الحرارية ينص على أن مجموعهما يكون تفاضلا مضبوطا أو تاما، أي أن:

$$dU = \delta Q + \delta w \quad 3-8$$

وبذلك يمكن القول بأن مجموعهما يصبح دالة للحالة وتفاضلا تاما.

ب- عندما تكون (T) و (V) متغيرين يستطيعان أن يعينا قيمة (U) يمكن كتابة ما يأتي للتفاضلي التام:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad 3-9$$

يدعى $(\partial U / \partial T)_V$ معدل تغير (U) بثبوت (V)

ج- إن تغير ترتيب تفاضل دالة الحالة يكون غير مهم أو أساسي، أي تغير ترتيب التفاضل يعطي دائماً الجواب نفسه وكما هو مبين في المعادلة الآتية:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V \quad 3-10$$

إن أية دالة أو تفاضلها يوافق أي شرط من الشروط أعلاه تعد تلك الدالة دالة حالة.

3-7 أنواع العمليات الثرموديناميكية :

Kinds of Thermodynamics process

يتم في هذه العمليات تثبيت أحد المتغيرات الثرموديناميكية وتسمى بالعمليات المتشابهة isoprocesses، وتسمى كذلك العمليات شبه المتوازنة Quasi-equilibrium Processes، تكون هذه العمليات بطيئة بحيث يمكن أن تكون أي مرحلة من مراحلها في حالة اتزان.

1- العملية الأديباتيكية: Adiabatic process

تحصل هذه العملية بثبوت كمية الحرارة، أي إنها تحصل دون انتقال أي كمية من الحرارة من النظام أو إليه، أي أن ذلك يشمل العمليات التي تحصل في نظام معزول. هذا يعني إن قيمة التغير بالحرارة تساوي صفر، ولذلك سيكون التعبير عن القانون الأول للثرموديناميك وفق المعادلة الآتية:

$$dU = -W, \quad Q = 0 \quad 3-11$$

2- عملية تماثل الضغط (عملية ايزوبارية): Isobaric process

تحصل هذه العملية بثبوت الضغط، أي أن التغير بالضغط بين العملية النهائية والعملية الابتدائية يساوي صفراً. يعبر عن قيمة الشغل في هذه العملية وفق المعادلة الآتية:

$$W = P_2(V_2 - V_1), \quad p = \text{constant} \quad 3-12$$

3- عملية التماثل الحراري (عملية ايزوثرمية): Isothermal process

تحصل هذه العملية بثبوت درجة الحرارة. لكي تحصل عمليات التماثل الحراري يجب ان يكون انتقال الحرارة من والى النظام بصورة بطيئة جدا بحيث يمكن المحافظة على تساوي درجة الحرارة.

يعبر عن الشغل في هذه العملية وفق المعادلات الآتية:

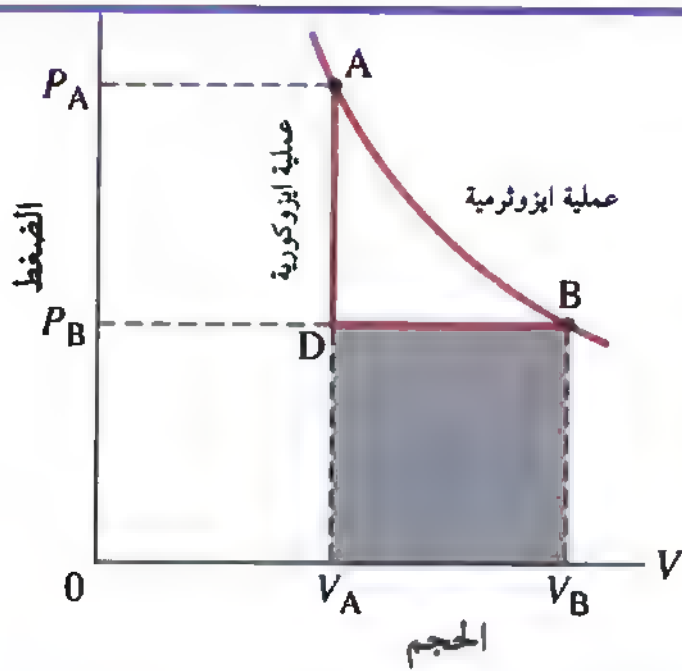
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad p = nRT / V \quad 3-13$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad 3-14$$

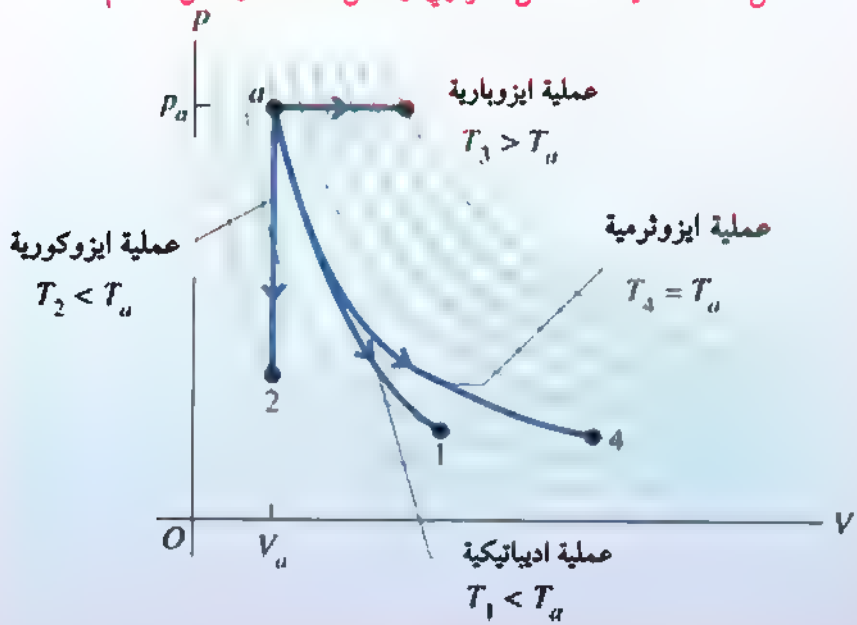
$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad 3-15$$

4- عملية تماثل الحجم (عملية ايزوكورية): Isochoric process

تحصل هذه العملية بثبوت الحجم. الشكل 3-7 يبين عملية التماثل بالحرارة (العملية الاديباتيكية) وعملية تماثل الضغط وعملية تماثل الحجم والشكل 3-8 يوضح العمليات الأربعة.



شكل 3-7 عمليات التماثل الحراري و تماثل الضغط و تماثل الحجم



شكل 3-8 العمليات الترموديناميكية الاربعة

8-3 التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط

Change in Energy at constant Volume and change in Energy at constant pressure

يسمى التغير بالطاقة كذلك بالمحتوى الحراري Heat Content. إذا كان هناك نظام كيميائي تحت حجم ثابت لا يستطيع هذا النظام أن ينجز شغلا بسبب أن التغير في الحجم يساوي صفراً ($-PdV = 0$) لذلك فإن:

$$dW = -PdV = 0$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q \quad 3-11$$

$$dU = (\delta Q)_V$$

$$\Delta U = (\delta Q)_V \quad 3-12$$

وبمعنى آخر: إن الزيادة في الطاقة الداخلية تساوي الحرارة الممتصة بثبوت الحجم.

من المعلوم أن أغلب التجارب الكيميائية يتم إجراؤها تحت ضغط ثابت أكثر مما تعمل تحت حجم ثابت. تحت هذه الظروف لا يساوي الشغل المنجز صفراً وذلك نتيجة تمدد الغاز من الحجم (V_A) إلى الحجم (V_B)، ولذلك فإن:

$$\delta W = PdV \quad 3-13$$

$$\Delta W = -P\Delta V \quad 3-14$$

$$\Delta W = U_B - U_A = (Q)_P - P(V_B - V_A) \quad 3-15$$

$$(Q)_P = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \quad 3-16$$

تشابه الكمية $(U + PV)$ الكمية (U) من أنها دالة للحالة بسبب أن جميع الكميات (U) و (P) و (V) هي دوال للحالة. تدعى الكمية $(U + PV)$ المحتوى الحراري (الانتالبية) (Enthalpy) ويرمز لها بالرمز (H) وتعرف كما يأتي:

$$H = U + PV \quad 3-17$$

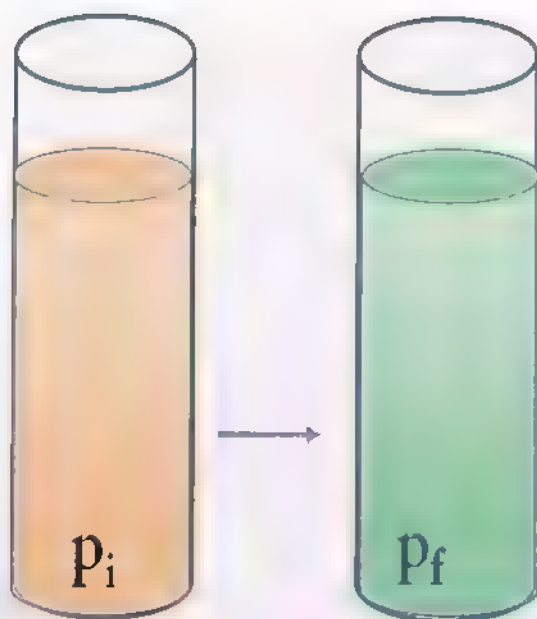
ومنها يمكن كتابة المعادلة (3-17) على النحو الآتي:

$$Q_P - H_B - H_A = \Delta H \quad 3-18$$

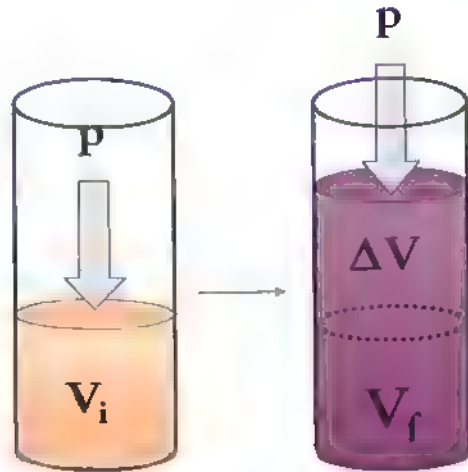
$$\Delta H = Q_P \quad 3-19$$

$$dH = (dQ)_P \quad 3-20$$

المخططان الموضحان في الشكل 3-9 والشكل 3-10 يبينان الفرق ما بين التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط.



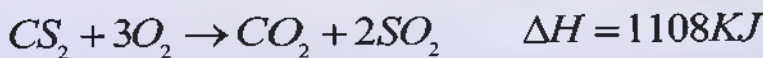
شكل 3-9 التغير بالطاقة بثبوت الحجم



شكل 3-10 التغير بالطاقة بثبوت الضغط

كما ذكر في أعلاه نستطيع أن نستنتج الآتي:

- أ- الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام (ΔU) تساوي الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت (على فرض أن النظام لا ينجز أي شغل).
- ب- الزيادة في المحتوى الحراري للنظام (ΔH) تساوي الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت (على فرض أن النظام ينجز شغل PV فقط).
- ج- (ΔU) و (ΔH) لهما قيمة معينة للتغيرات التي تحدث في حالة عدم ثبوت الضغط والحجم ولكن لا تساويان الحرارة الممتصة.
- د- (ΔH) مهمة جدا في موضوع الكيمياء الحرارية (الفصل الرابع من هذا الكتاب) لأنها جزء من الترموديناميك الذي يهتم بتغيرات الحرارة التي تصاحب التفاعل الكيميائي، فمثلا في التفاعل الآتي:



هذا يعني أن لكل مول واحد من التفاعل (المول الواحد من التفاعل يعني مول واحد من ثاني كبريتيد الكاربون CS_2 يتفاعل مع ثلاثة مولات من غاز الأوكسجين لإنتاج مول واحد من غاز ثاني أوكسيد الكاربون ومولين من غاز ثاني أوكسيد الكبريت)، يقل المحتوى الحراري للنظام بـ (1108) كيلو جول وتتحرك هذه الكمية من الطاقة بواسطة التفاعل تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين.

هـ- قيم (ΔH) و (ΔU) تكون متساوية على وجه التقريب في العمليات التي تشمل المواد الصلبة والسائلة (بسبب أن قيمة PV في هذه الأطوار تقترب من الصفر) ولكن الاختلاف بينهما يصبح مهما في العمليات الغازية. إذا شمل تفاعل الغاز تغير في عدد المولات (Δn) لغازات النظام، أي للغاز المثالي:

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT \quad 3-21$$

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT \quad 3-22$$

وبما أن:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad 3-23$$

لذلك فإن:

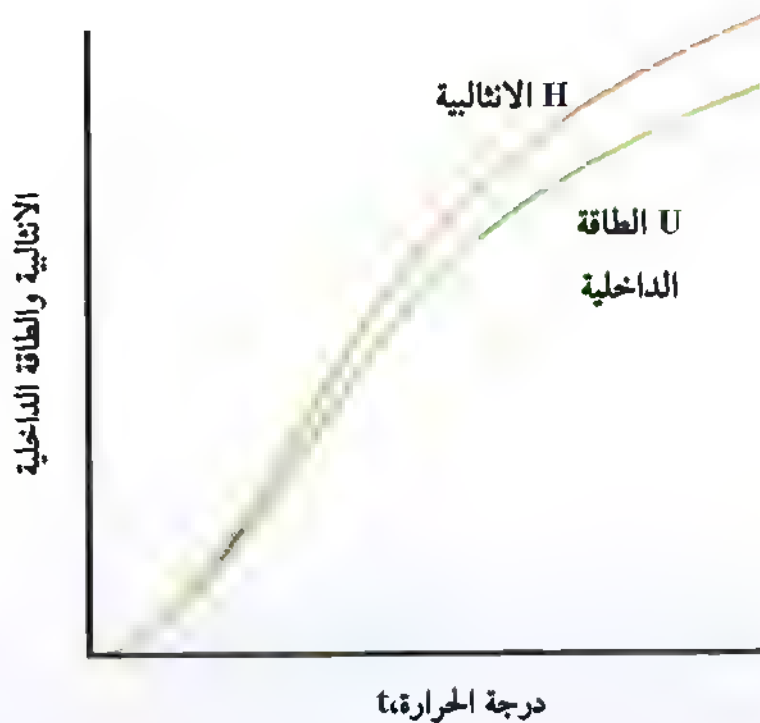
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad 3-24$$

عند 298 درجة مطلقة تكون قيمة حاصل ضرب ثابت الغاز بدرجة الحرارة المطلقة:

$$RT = 8.3 \times 298 \approx 2473 \text{ Jmol}^{-1}$$

وهذه الكمية لا يمكن تجاهلها.

الشكل 3-11 يوضح الاختلاف ما بين التغير بالطاقة الداخلية والانثالية مع تغير درجة الحرارة المطلقة، يتضح من الشكل بان الفرق ما بين الطائتين يزداد بازدياد درجة الحرارة المطلقة.



شكل 3-11 التغير بالطاقة الداخلية والانثالية مع تغير درجة الحرارة المطلقة

3-9 السعات الحرارية : Heat Capacities

لقد ذكرنا سابقاً بأنه عندما نضع نظامين في حالة تماس وكانت درجتى حرارتهما مختلفتين، يحصل انتقال للحراره من النظام الاسخن الى النظام الابرد، ويستمر هذا الانتقال حين تساوي درجتى حرارتي النظامين. ان مقدار الحرارة الممتصه من قبل النظام الابرد تتناسب مع التغير في درجة الحرارة. اذا

كان dQ يمثل قيمة الحرارة الممتصة وحصل تغير في درجة الحرارة مقدار dT فهذا يعني بان $(dQ \propto dT)$ وعليه فان:

$$dQ = C dT \quad 3-25$$

حيث تمثل C ثابت التناسب وتساوي السعة الحرارية وتناسب مع كتلة المادة التي تعاني التغير في درجة الحرارة وتسمى السعة الحرارية للغرام الواحد من المادة بالحرارة النوعية Specific heat وتعرف بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة، وتسمى السعة الحرارية للمول الواحد من المادة بالسعة الحرارية المولية Molar heat capacity

$$C = \frac{dq}{dT} \quad 3-26$$

عند حصول هذا التغير بثبوت الحجم فان:

$$dU = (dQ)_v \quad 3-27$$

$$dU = C_v dT - (dQ)_v \quad 3-28$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad 3-29$$

حيث تمثل C_v السعة الحرارية عند ثبوت الحجم.

أما إذا قيست السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، فمن المعادلتين 3-25 و 3-26 تنتج المعادلة 3-30 بالطريقة نفسها التي اشتقت بها المعادلة 3-29 وكما يأتي:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 3-30$$

حيث تمثل C_p السعة الحرارية عند ثبوت الضغط.

تكون قيمة (C_p) أكبر من قيمة (C_v) لأنه تحت ضغط ثابت يستهلك قسم من كمية الحرارة المسلطة على المادة في انجاز شغل لعملية تمدد الغاز بينما تحت الحجم الثابت تعمل كل الحرارة المسلطة على الارتفاع بدرجة الحرارة. بينما تكون قيمة (C_p) مساوية إلى قيمة (C_v) على وجه التقريب في الطورين الصلب ولكنهما مختلفان في الطور الغازي. ولاشتقاق العلاقة مابين C_p و C_v في الطور الغازي نعود للمعادلة 3-17 حيث ان:

$$H = U + PV \quad 3-31$$

وعند اشتقاق هذه المعادلة عند ثبوت الضغط فان:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \frac{\partial(PV)}{\partial T} \quad 3-32$$

بما أن للغاز المثالي $PV = nRT$ وطاقته لا تعتمد على الضغط والحجم بل على درجة الحرارة فقط لذلك فإن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad 3-33$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial(nRT)}{\partial T} \quad 3-34$$

وبما أن (U) لا تعتمد على الضغط والحجم وهي دالة للحالة، لذا فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dp \quad 3-35$$

يجب أن لا ننسى بأن $(\partial U / \partial P)_T = 0$ للغاز المثالي لأن (U) لا تعتمد على الضغط (P) لذلك تصبح المعادلة 3-35 كالآتي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \quad 3-36$$

وبالطريقة نفسها نستنتج بأن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-37$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-38$$

لأن $(\partial U / \partial V)_T = 0$ للغاز المثالي وبسبب أن (U) لا تعتمد على الحجم (V) وبتساوي المعادلتين 36-3 و 38-3 ينتج ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-39$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad 3-40$$

من المعادلة 40-3 يمكن كتابة المعادلة 34-3 كالآتي:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + nR \quad 3-41$$

وبإدخال المعادلتين 29-3 و 30-3 في المعادلة 41-3 تصبح المعادلة على النحو الآتي:

$$C_p = C_v + nR \quad 3-42$$

ولمول واحد من الغاز المثالي:

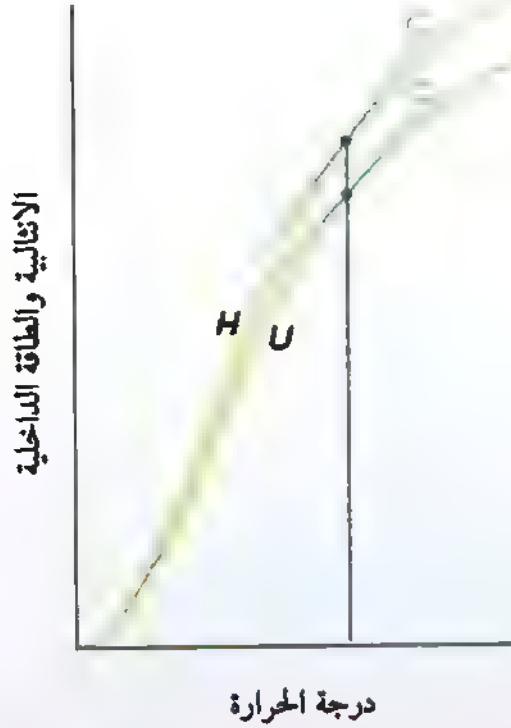
$$C_p - C_v = R \quad 3-43$$

عند درجة حرارة الغرفة ولمول واحد من غاز الأركون فإن $C_p = 20.8$ و $C_v = 12.5$ جول درجة مطلقة مول⁻¹ وبذلك تكون قيمة (R) مساوية إلى:

$$C_p - C_v = 20.8 - 12.5 = 8.3 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad 3-44$$

وهذه النتيجة تتوافق مع قيمة (R) المتعارف عليها روال مشتقة بمواقع مختلفة من هذا الكتاب.

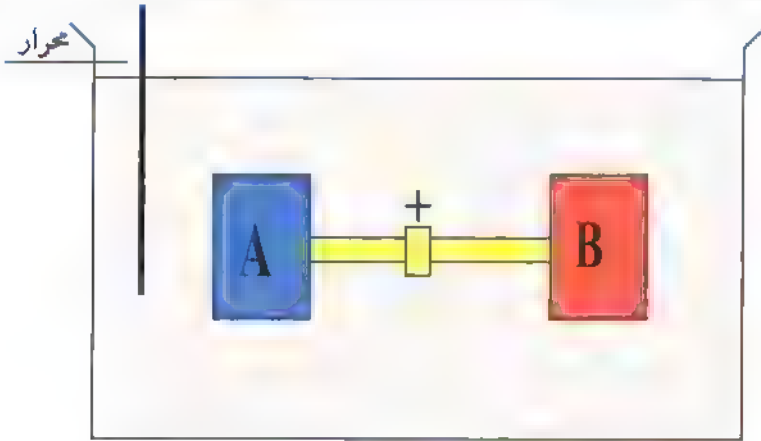
الشكل 3-12 يوضح الفرق ما بين قيم C_p و C_v عند درجة حرارة معينة، حيث ان قيمة C_p و C_v عند درجة حرارة معينة تساوي مماس المنحني للانثالبية او الطاقة الداخلية عند تلك الدرجة الحرارية.



شكل 3-12 الفرق ما بين قيم C_p و C_v عند درجات حرارة مختلفة

10-3 تجربة جول وثومسون Joule and Thomson Experiment

بين جول في سنة (1834م) أن تمدد الغاز في الفراغ (شكل 3-13) لا يكون مصحوبا بتغير في درجة الحرارة.



شكل 3-13 تجربة جول

في هذه التجربة ($dW = 0$) ولوحظ أيضاً بأن ($dQ = 0$)، لذلك فإن:

$$dU = \delta Q + \delta w = 0 \quad 3-45$$

ومنها:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

وبقياسات أخرى دقيقة اتضح بأن $(\partial U / \partial V)_T$ لا تساوي بالضبط صفر للغاز الحقيقي.

أن التغير في درجة الحرارة بثبوت الطاقة الداخلية يساوي كذلك صفر، أي أن:

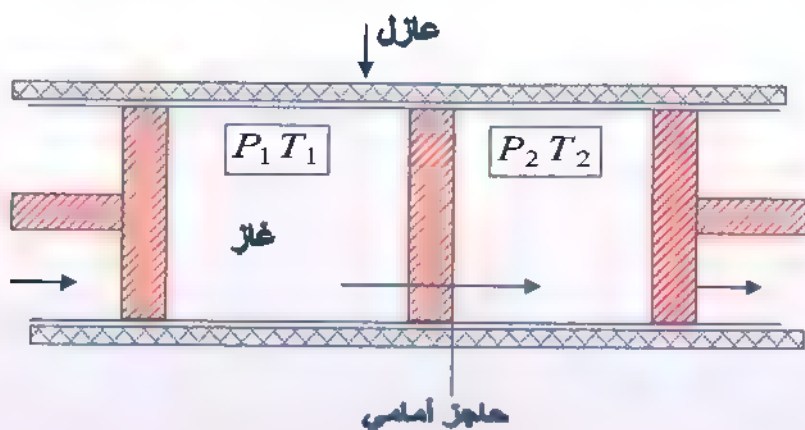
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0 \quad 3-46$$

تسمى هذه المشتقة الجزيئية بمعامل جول Joule Coefficient ويرمز له بالرمز η حيث أن:

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

وبطريقة متطورة فحصت هذه التأثيرات من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل 3-14 يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام $dQ = 0$ والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض أن الغاز مضغوط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله ($\bar{\delta}$) وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W = P_1(V_1 - \bar{\delta}) - P_2(V_2 - \bar{\delta}) \quad 3-47$$



شكل 3-14 الرسم التخطيطي لتجربة جول وثومسون

ولأن $\bar{\delta} \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة 3-47 تصبح كالآتي:

$$W = P_1V_1 - P_2V_2 \quad 3-48$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازاً مثالياً عندئذ $W = 0$ وبما أن:

$$W + Q = \Delta U \quad \text{و} \quad Q = 0$$

يتبع من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0 \quad 3-49$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad 3-50$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 \quad 3-51$$

ويتضح الآن بأن $\Delta H = 0$ أيضاً، وبمعنى آخر تتم تجربة جول واثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول واثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي. أما درجة اختلاف معامل جول واثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لا تتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفراً كما هو الحال للكمية $(\partial U / \partial V)_T$ وأن أغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول واثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

3-11 القانون الأول للثرموديناميك

First law of Thermodynamics

كان استنتاج جول الأساسي هو أن قيمة $(\partial U / \partial V)_T$ لجميع الغازات تساوي صفراً (الفقرة 3-8)، وتدعى هذه الكمية بالضغط الداخلي لأنها مشتقة الطاقة نسبة إلى الحجم، وبمعنى آخر القوة بوحدة المساحة، أي الضغط.



يملك الغاز الحقيقي بالمقارنة مع الغاز المثالي ضغطاً داخلياً لا يمكن إهماله مما يدل على أن هناك قوى تماسك بين جزيئات الغاز الحقيقي ولذلك تعتمد طاقة الغاز الحقيقي على الحجم فضلاً عن اعتمادها على درجة الحرارة.

يعرف الغاز المثالي بدلالة تعبيرات الثرموديناميك (إضافة إلى ما تم ذكره في الفصل الأول والثاني من هذا الكتاب) بأنه:

$$1- \text{ يخضع لمعادلة الحالة } PV = nRT$$

$$2- \text{ ضغطه الداخلي يجب أن يكون صفراً.}$$

$$3- \text{ وقد ثبت للغاز المثالي في الفقرات السالفة الذكر أن:}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad 3-52$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad 3-53$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-54$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad 3-55$$

$$dU = C_V dT \quad 3-56$$

$$dH = C_P dT \quad 3-57$$

وهذا يعني أن السعة الحرارية للغاز المثالي تعتمد أيضاً على درجة حرارته.

عند إجراء تكامل للمعادلتين 3-56 و 3-57 بين (T_1) و (T_2) يعطي

المعادلتين 3-58 و 3-59 على التوالي:



$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad 3-58$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad 3-59$$

(U)، (H) هما دالتان لدرجة الحرارة (T) فقط للغاز المثالي والعلاقتان الممثلتان بالمعادلة 3-58 و 3-59 تعملان حتى لو كان الضغط والحجم كميتين غير ثابتتين.

3-12 التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة والتمدد

الرجوعي الأديباتيكي (الكظيم):

The change in volume and pressure at constant temperature in the reversible adiabatic expansion

تبقى الطاقة الداخلية للنظام ثابتة في التغيرات أو العمليات بثبوت درجة الحرارة (العملية بثبوت درجة الحرارة هي عملية التماثل بدرجات الحرارة حيث تحدث عندما تكون $T = \text{ثابت}$ و $dT = 0$). في هذه العمليات يكون التغير في الطاقة الداخلية نسبة إلى التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة مساويا إلى صفر:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad dT = 0 \quad 3-60$$

في العمليات بثبوت درجة الحرارة وكما ذكر تبقى درجة الحرارة ثابتة، وأما الضغط والحجم فهما متغيران ولأن درجة الحرارة كمية ثابتة فيجب أن تكون: الطاقة الداخلية كمية ثابتة عندئذ $dU = 0$ ولذلك فإن:

$$dU = dQ - PdV = 0 \quad 3-61$$

وبموجب النص الرياضي لقانون الثرموديناميك الأول فإن:

$$dU = dQ + dW \quad 3-62$$

ويجب ألا ننسى بأن $dU = 0$ للعملية بثبوت درجة الحرارة ولذلك فإن:

$$dQ = dW = PdV \quad 3-63$$

من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad 3-64$$

لذلك يمكن كتابة ما يأتي:

$$dQ = -dW = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \quad 3-65$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 3-66$$

وبما أنه للغاز المثالي تكون $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ ولأن درجة الحرارة ثابتة

(أي $1 = \frac{T_1}{T_2}$)، لذلك فإن:

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = 1 \quad 3-67$$

بعد تعويض المعادلة 3-67 (وهي بالحقيقة قانون بويل) في المعادلة

3-66 ينتج ما يأتي:

$$Q = -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad 3-68$$

بملاك الضغط (P) في المعادلة 3-68 قيمته عند الموازنة والحجم (V) في

المعادلة 3-66 يتغير رجوعياً، أما الشغل (-W) فيمثل أعظم شغل منجز للتمدد أو أقل شغل منجز يحتاجه الغاز للتقلص. تبين المعادلة 3-68 أن الشغل المتطلب لتقلص الغاز من ضغط (10) إلى (100) جو هو بالضبط الشغل نفسه المتطلب

لتقليصه من (1) إلى (10) ضغط جو.

تعرف العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) (Adiabatic Process) بأنها العملية التي لا يتم فيها امتصاص أو تحرير حرارة أي أن q تكون ثابتة و $dQ = 0$.

من قانون الترموديناميك الأول المعادلة 2-10، تمثل العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) ($dQ = 0$) بما يأتي:

$$dQ = dW = pdV \quad 3-69$$

بتعويض قيمة (dU) من المعادلة 3-56 في المعادلة 3-69 نحصل على المعادلتين 3-72 و 3-73 كالآتي:

$$dU = C_v dT \quad 3-70$$

$$dw = C_v dT \quad 3-71$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad 3-72$$

$$C_v dT + pdv = 0 \quad 3-73$$

يؤدي تعويض معادلة الحالة للغاز المثالي في المعادلة 3-73 وتقسيم المعادلة الناتجة على الكمية (T) ثم تكاملها ضمن الحدود (T_1) و (T_2) و (V_1) و (V_2) إلى تكون المعادلة 3-74 وعلى النحو الآتي:

$$C_v dT + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-74$$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-75$$

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-76$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-77$$

يجب ملاحظة أن (C_v) في المعادلة 77-3 هي كمية ثابتة وليست بدالة لدرجة الحرارة .

ستجري الآن العمليات الآتية على المعادلة 77-3

أ- تعويض قيمة (nR) من المعادلة الآتية:

$$C_p = C_v + nR \quad 3-78$$

ينتج الآتي:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (C_p - C_v) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-79$$

ب- تقسيم المعادلة الناتجة في (أ) على الكمية (C_v) :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-80$$

ج- إحلال الكمية C_p / C_v بالرمز γ في المعادلة الناتجة في (ب) ثم إعادة ترتيب وتبسيط المعادلة المتكونة كالآتي:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-81$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \left(\frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) = 0 \quad 3-82$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} = \ln \frac{T_1}{T_2} \quad 3-83$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad 3-84$$

د- من معادلة الغاز المثالي $(T_1/T_2 = P_1V_1/P_2V_2)$ في المعادلة 84-3 نتج المعادلة النهائية لعملية التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) وكما يأتي:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} \quad 3-85$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \quad 3-86$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \quad 3-87$$

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \quad 3-88$$

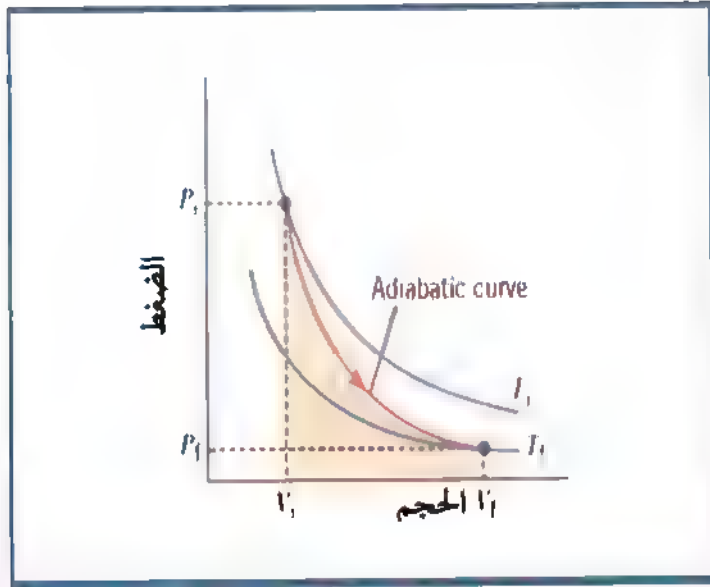
نستنتج من ذلك أن التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) بثبوت السعة الحرارية (C_V) والتمدد بثبوت درجة الحرارة T للغاز المثالي ينحصر للمعادلتين 89-3 و 90-3 على التوالي وأن:

$$PV^{\gamma} = \text{كمية ثابتة} \quad 3-89$$

نحن نعلم أن:

$$PV = \text{كمية ثابتة} \quad 3-90$$

يوضح الشكل البياني 3-15 المعادلتين 3-89 و 3-90 للتمدد الرجوعي الكظيمي والتمدد بثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي بين التغير في الحجم والضغط خلال العمليتين.



شكل 3-15 التمدد الاديباتي (الكظيمي) وبثبوت

درجة الحرارة الرجوعيين لغاز المثالي.

3-13 أنواع الشغل : Types of Work

هنالك طرق مختلفة يمكن للنظام بواسطتها انجاز شغل أو يمكننا انجاز شغل بها على النظام وبعبارة أخرى هنالك أنواع متعددة من الشغل سواء منها المنجز من قبل النظام أو المنجزة على النظام إذا قمنا بإمرار تيار كهربائي في محلول وتحلل المحلول كهربائياً نستطيع أن نقول بأننا أنجزنا شغلا كهربائياً Electrical Work وفي الوقت نفسه فإن الخلية الكهربائية يمكن أن تنجز شغلا.

الأنواع الأخرى من الشغل تشمل الشغل الكيميائي Chemical work والشغل التناضحي Osmotic Work والشغل الميكانيكي Mechanical Work. يحصل الشغل الكيميائي (أحيانا عندما يتم تخليق جزيئات كبيرة من أخرى صغيرة كما يحصل في الكائنات الحية. الشغل التناضحي أو التناضحي يعرف بأنه الشغل اللازم لنقل وتركيز المواد الكيميائية ويحصل عندما نقوم بتحلية ماء البحر بعملية التناضح العكسي أما الشغل الميكانيكي فيتم عندما يرفع ثقل معين. الجدول 3-8 يوضح بعض أنواع الشغل.

جدول 3-8 بعض أنواع الشغل

نوع الشغل	Dw	الملاحظات
شغل التمدد	$-P_{ex}dv$	P_{ex} يمثل الضغط الخارجي و dV التغير في الحجم
شغل الشد السطحي	$d \gamma \bar{a}$	γ الشد السطحي و $d \bar{a}$ التغير في المساحة
شغل التمدد الطولي	fdl	f الشد و dl التغير في الطول
الشغل الكهربائي	Φdq	Φ الجهد الكهربائي و dq التغير في الشحنة

3- 14 الشغل الرجوعي والشغل غير الرجوعي:

Reversible and Irreversible Work

العملية الرجوعية (العملية الانعكاسية) للنظام تعرف بانها العملية التي يمكن للنظام فيها العودة الى حالة الاتزان الابتدائية دون تاثر النظام او المحيط، وتكون العملية مثالية وبدون احتكاك. تتم العملية الرجوعية ببطء شديد جدا

بحيث يكون هذا البطء كافياً للحفاظ على اتزان النظام ان الشغل المنجز خلال هذه العملية يسمى الشغل الرجوعي Reversible work ويرمز له W_{rev} وعلى العكس من ذلك فان العملية غير الرجوعية (غير الانعكاسية) هي عملية طبيعية تحصل بكل حرية وبسرعة وتنحى بالنظام عن حالة الاتزان ولا يمكن عكسها بالضبط و الشغل المنجز خلال هذه العملية يسمى الشغل غير الرجوعي Irreversible work ويرمز له بالرمز W_{irr} .

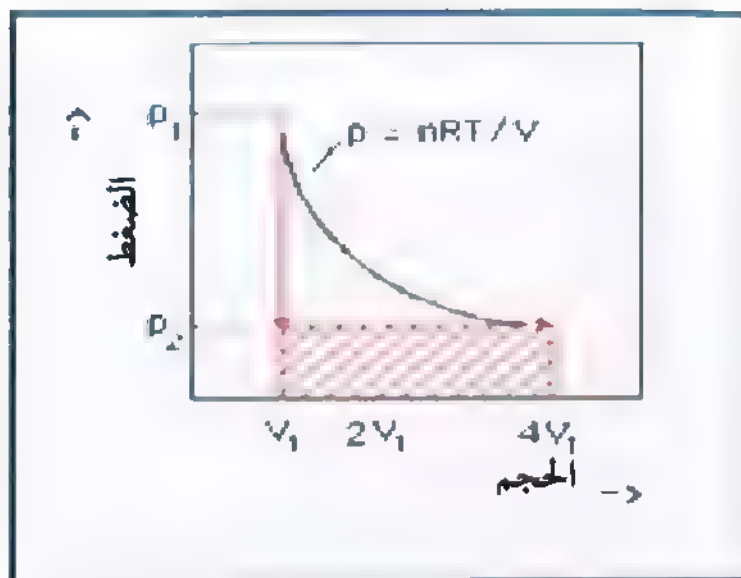
هنالك طريقة واحدة بسيطة لانجاز الشغل عندما يتم تسليط قوه خارجية لضغط نظام معين. الشكل 3-16 يمثل كمية من الغاز في اسطوانة يعلوها مكبس عديم الاحتكاك مع جدار الاسطوانة، وفي اعلى الاسطوانة هنالك ثقل لموازنة ضغط الغاز، وهذا النظام في حالة اتزان.



شكل 3-16 اسطوانة غاز بمكبس عديم الاحتكاك

يمكن ان تحصل ثلاث عمليات لهذا النظام وهي:

1- يتم ازالة الوزن الموجود على المكبس فجأة، وبذلك يتمدد الغاز الى اربعة اضعافه (يتمدد الغاز تمدا حرا). لاحظ الشكل 3-17.



شكل 3-17 التمدد الحر للغاز

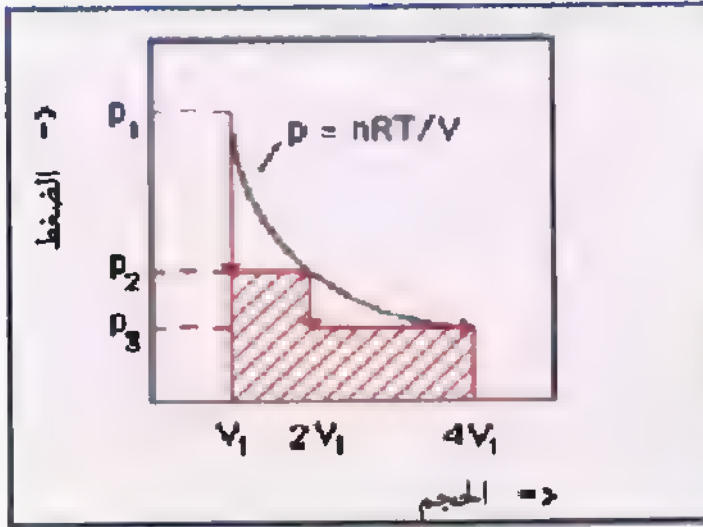
يمكن حساب الشغل المنجز بهذه العملية كما يأتي:

$$W = -p_2(V_{final} - V_{initial}) \quad 3-91$$

$$W = -p_2(4V_1 - V_1) - (RT/4V_1)(4V_1 - V_1) \quad 3-92$$

$$W = -\frac{3}{4}RT \quad 3-93$$

2- يتم ازالة نصف الثقل الموجود على المكبس، وفي هذه الحالة سيتضاعف حجم الغاز ثم يترك النظام للوصول الى حالة الاتزان ثم يتم ازالة النصف الاخر من الثقل، سيتمدد الغاز تمدا حرا فيضاعف حجم الغاز مرة ثانية. (لاحظ الشكل 3-18).



شكل 3-18 تمدد الغاز على مرحلتين

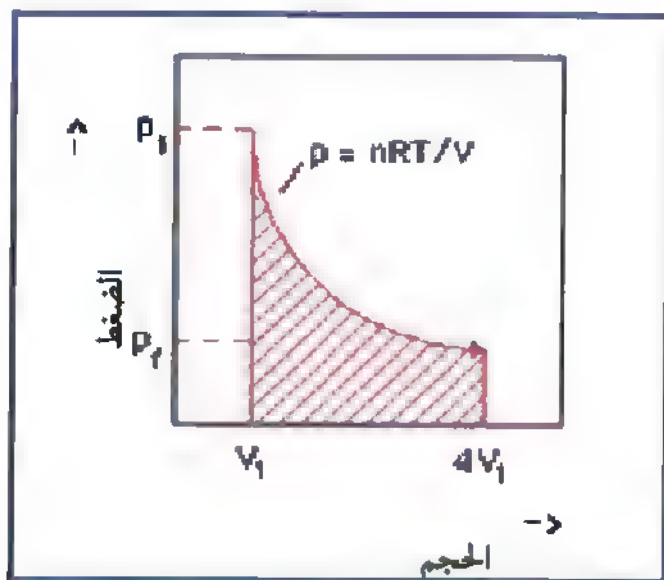
الشغل المنجز خلال هذه العملية يساوي:

$$W = -p_2(2V_1 - V_1) + -p_3(4V_1 - 2V_1) \quad 3-94$$

$$W = -(RT/2V_1)(2V_1 - V_1) + -(RT/4V_1)(4V_1 - 2V_1) \quad 3-95$$

$$W = -RT \quad 3-96$$

3- يتم إزالة جزء صغير من الوزن في كل مرة ثم يترك النظام للوصول الى حالة الاتزان ويتم الاستمرار بذلك حتى يتم إزالة اخر جزء صغير وفي كل مرة يتمدد الغاز، وعند إزالة الجزء الاخير يتضاعف حجم الغاز أربعة أمثال الحجم الأصلي. لاحظ الشكل 3-19.



شكل 3-19 تمدد الغاز بإزالة اجزاء صغيرة (عملية رجوعية)

يمكن حساب الشغل المنجز خلال هذه العملية كما يأتي:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad 3-97$$

$$W = -RT \ln(4V_1/V_1) = -RT \ln 4 = -1.39 RT \quad 3-98$$

عند مقارنة الشغل المنجز في العمليات الثلاثة نلاحظ بان الشغل المنجز في العملية الرجوعية هو الأكبر. يسمى الشغل المنجز بالعملية الرجوعية الشغل الأعظم maximum work. وبهذا نستنتج ان:

$$-W_{rev} > -W_{irr} \quad 3-99$$

يمكن ان نستنتج بان الشغل الأعظم يعود الى تساوي الضغط الداخلي مع الضغط الخارجي أي ان:

$$P_{ext} \cong P \quad 3-100$$



ونستنتج كذلك بأنه في حالة انجاز شغل على النظام فان الشغل المنجز في العملية الرجوعية يسمى الشغل الاصغر minimum work وهو اقل شغل منجز على النظام عندما تكون العلاقة ما بين الضغط الداخلي والضغط الخارجي كما موضح في المعادلة 3-100.

أمثلة الفصل الثالث

مثال: 1-3 احسب γ لغاز مثالي احادي الذرة ولغاز مثالي ثنائي الذرة.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

للغاز المثالي احادي الذرة:

$$C_p - C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

للغاز المثالي ثنائي الذرة:

$$C_p - C_v + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

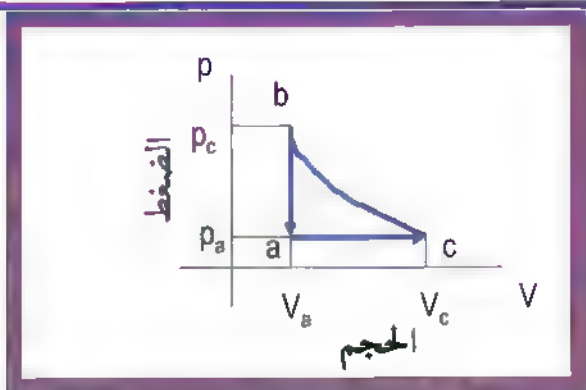
$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

ملاحظة: المعادلة التي طبقت على الغاز ثنائي الذرة تطبق على اغلب الغازات.

مثال: 2-3 احسب الشغل الكلي المنجز للمسار abc في الشكل الآتي لثلاثة

مولات من غاز مثالي، اذا علمت ان C_p للغاز تساوي $29.1 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

وان $T_a = 300 \text{ K}$ و $T_c = 492 \text{ K}$ و $T_b = 600 \text{ K}$.



من الشكل يتضح ان العملية التي تمت وفق المسار ac تمت تحت ضغط ثابت، لذلك فان الشغل المنجز وفق المسار ac يساوي:

$$\begin{aligned} W_{ac} &= p\Delta V = nR\Delta T = nR(T_c - T_a) \\ &= (3)[8.315](492 - 300) \\ &= 4.79 \times 10^3 J. \end{aligned}$$

والعملية التي تمت بالمسار cb هي عملية اديباتيكية:

$$\begin{aligned} W_{cb} &= -Q - \Delta U = -\Delta U = -nC_v \Delta T \\ C_v &= C_p - R \\ W_{cb} &= -n(C_p - R)(T_b - T_c) \\ &= -(3)[29.1 - 8.315](600 - 492) \\ &= -6.74 \times 10^3 J. \end{aligned}$$

والعملية التي تمت بالمسار ba تمت تحت حجم ثابت:

$$W_{ba} = 0$$

الشغل الكلي المنجز يساوي :

$$W = W_{ac} + W_{cb} + W_{ba} = -1.95 \times 10^3 J$$

مثال: 3-3 إذا اردت ان تصمم ماكينة لتشغيل ضاغط هواء (كومبريسر) وكان الهواء يدخل إلى الماكينة عند ضغط $1.60 \times 10^6 \text{ Pa}$ ويخرج منها عند ضغط $2.80 \times 10^5 \text{ Pa}$. كم يجب ان تكون درجة حرارة الهواء المضغوط لتجنب تكون طبقة ثلجية على الشبكة، اذا علمت ان الطبقة الثلجية تتكون عندما تكون درجة حرارة الهواء الرطب المضغوط اقل من صفر درجة مئوية.

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$PV^{\gamma} = \text{constant}$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

$$P_1^{\gamma-1} T_1^{\gamma} = P_2^{\gamma-1} T_2^{\gamma}$$

$$T_1 = T_2 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

نستخدم للهواء $\gamma = \frac{5}{7}$

$$T_1 = (273.15) \left(\frac{1.60 \times 10^6}{2.80 \times 10^5} \right)^{\frac{5}{7}}$$

$$= 449 \text{ K} = 176^{\circ} \text{C}.$$

مثال: 3-4 مول واحد من غاز مثالي مدد عند درجة حرارة 298 كلفن من ضغط قدره 5 بار الى 1 بار. احسب الشغل المنجز في الحالات الاتية:

أ- اذا كان التمدد رجوعيا (عكسيا).

ب- اذا كان التمدد مقابل ضغط خارجي قدره 1 بار.

ج- اذا كان التمدد حرا.

ا-

$$\begin{aligned} w &= -nRT \ln(V_f / V_i) \\ PV_i &= P_f V_f \\ V_f / V_i &= P_i / P_f \\ w &= -nRT \ln(P / P_i) \\ &= -(1)(8.314)(298.15) \ln(5/1) \\ &= -3988J \\ &= -3.99KJ \end{aligned}$$

ب-

$$\begin{aligned} w &= -P_{ex} \Delta V \\ &= -P_{ex} (nRT / P_f - nRT / P_i) \\ &= -P_{ex} nRT (1/P_f - 1/P_i) \\ &= -(1)(1)(8.314)(298)(1/1) - (1/5) \\ &= -1.98KJ \end{aligned}$$

ج- التمدد الحر يعني عدم وجود أي مقاومة للضغط (F=0)

$$W=0$$

مثال: 3-5 1 مول من غاز مثالي عند ضغط 2 جو ودرجة حرارة 298 كلفن،

مدد بثوت درجة الحرارة وذلك بتقليص ضغطه الى 1 جو وبصورة مفاجئة.

احسب الشغل المنجز وكمية الحرارة المفقودة او المكتسبة من قبل النظام.

$$\begin{aligned} w &= -P_{ex} \Delta V = P_{ex} (V_f - V_i) \\ V_i &= nRT/P_i = 1 \times 8.314 \times 298/202650 \\ &= 1.223 \times 10^{-2} m^3 \\ V_f &= 1 \times 8.314 \times 298/101325 \\ &= 2.445 \times 10^{-2} m^3 \\ w &= P_{ex} (V_f - V_i) \\ &= -101325(2.445 - 1.223) \times 10^{-2} = -1239 J \end{aligned}$$

$$\Delta U = q + w$$

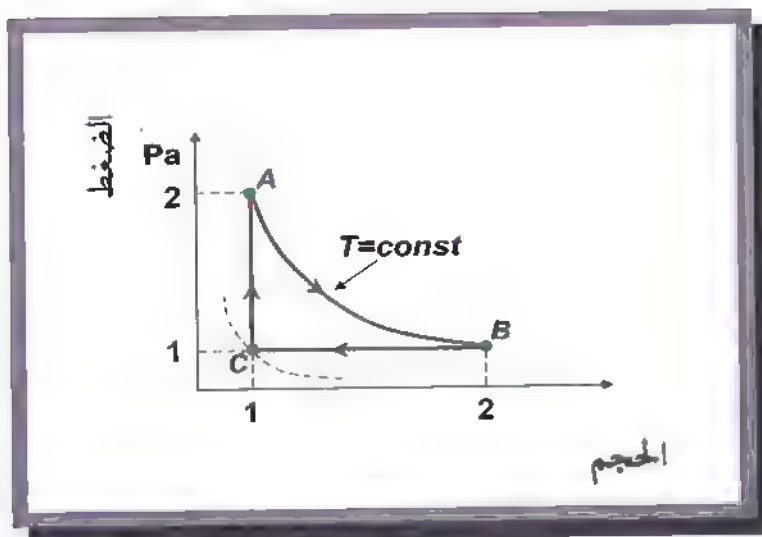
$$\Delta U = 0$$

$$q = -w$$

$$q = -w$$

$$q = -(-1239) = +1239 \text{ J}$$

مثال: 3-6 عين اشارة كل من Q و W و ΔU لكل خطوة من الخطوات الموضحة بالشكل الاتي وضعها في المكان المخصص لها في الجدول.



الخطوة	Q	W	ΔU
$A \rightarrow B$	+	-	0
$B \rightarrow C$	-	+	-
$C \rightarrow A$	+	0	+

مثال 3-7: افرض ان D هي دالة حالة وتعرف بالعلاقة الآتية:

$$D = H + RT$$

برهن ان:

$$C_p = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p - R$$

من تعريف السعة الحرارية بثبوت الضغط فان:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

بما ان:

$$D = H + RT$$

$$H = D - RT$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_p - R$$

مثال 3-8: مول من غاز مثالي تمدد عند الضغط الجوي ودرجة حرارة 27.05°C بعملية اديباتيكية رجوعية حتى اصبحت حجمه 49.2 لتر. اذا علمت ان السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت تساوي 12.54 جول مول⁻¹ كلفن⁻¹. احسب الضغط النهائي ودرجة الحرارة النهائية واحسب الشغل والتغير بالطاقة الداخلية والانتالبية لهذه العملية.

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.082 \times 300.2}{1} = 24.61\text{L}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_p - C_v = R$$

$$= 12.54 + 8.314 = 20.854 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{20.854}{12.54} = 1.663$$

$$\therefore P_2 = 1 \times \left(\frac{24.61}{49.2} \right)^{1.663} = 0.316 \text{ atm.}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{0.316 \times 49.2}{1 \times 0.082} = 189.6 \text{ K}$$

$$W = nC_v \Delta T$$

$$= 1 \times 12.54 \times (189.6 - 300.2)$$

$$= -1386.9 \text{ J}$$

$$\Delta U = W$$

$$\therefore \Delta U = -1386.9 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + nRT_2 - nRT_1$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\Delta H = -1386.9 + 1 \times 8.314 \times (189.6 - 300.2)$$

$$= -2306 \text{ J}$$

مثال 3-9: ثلاثة مولات من غاز مثالي احادي الذرة سعته الحرارية بثبوت الحجم تساوي $\frac{3}{2}R$ عدد درجة حرارة 27°C وضغط جوي واحد. ضغط الغاز بثبوت درجة الحرارة رجوعياً الى نصف الحجم الاول. احسب ΔH و ΔU و W و Q

$$T_1 = 27 + 273.15 = 300.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 1.0 \text{ atm} = 1.0133 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ NmK}^{-1}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{3 \times 8.314 \times 300.15}{1.0133 \times 10^5} = 0.074 \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{1}{2} V_1 = \frac{1}{2} \times 0.074 = 0.037 \text{ m}^3$$

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta U = 0 = \Delta H$$

$$dq = -W$$

$$dq = -dW = -pdV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -3 \times 8.34 \times 300.15 \ln \frac{0.037}{0.074}$$

$$q = -W = +5.178 \text{ KJ}$$

مثال 3-10:

أ- 50 غم من غاز النيتروجين تم ضغطها رجوعياً بثبوت درجة الحرارة من ضغط 1 جو الى 20 جو عند درجة حرارة 25°C . احسب الشغل المنجز.

ب- احسب الشغل المنجز اذا تم إعادة تمديد الغاز بثبوت درجة الحرارة للعودة إلى حالته الابتدائية مقابل ضغط جوي ثابت. افرض ان الغاز مثالي.

-أ-

$$W = n \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$W = n \int_{V_1}^{V_2} nR d \ln V = -n \int_{P_1}^{P_2} RT d \ln P$$

$$W = \left(\frac{50}{28} \right) \times 1.987 \times 298.15 \times 2.303 \log \frac{20}{1}$$

$$= 3170.25 \text{ Cal.}$$

-ب-

$$W = P_0 \Delta V$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_0}$$

$$W = -P_0(V_2 - V_1)$$

$$= -nRT P_0 \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{P_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{P_0}{P_1} \right)$$

$$= -\frac{50}{28} \times 1.987 \times 298.15 \left(1 - \frac{1}{20} \right) = -1005.2 \text{ Cal}$$

الفصل الرابع

CHAPTER FOUR

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

Introduction	1-4 مقدمة
Heat of Chemical Reaction	2-4 حرارة التفاعل الكيميائي
Heat of Reaction of constant volume and pressure	3-4 حرارة التفاعل بثبوت الحجم وثبوت الضغط
Law Hess's	4-4 قانون هيس
Enthalpies of Formation	5-4 المحتويات الحرارية للتكوين (انثالبية التكوين)
Heat of Combustion	6-4 حرارة الاحتراق
Heat of Solution	7-4 حرارة المحلول
Heat content and band energy	8-4 المحتوى الحراري وطاقات الاواصر
Heat of Neutralization	9-4 حرارة التعادل
Effect of Temperature on Enthalpy	10-4 تأثير درجة الحرارة على الانثالبية
Calorimetry	11-4 المسعرية
Types of Calorimeter	12-4 أنواع المساع
Relationship between ΔU and ΔH	13-4 العلاقة ما بين ΔU و ΔH
Examples	أمثلة



الفصل الرابع

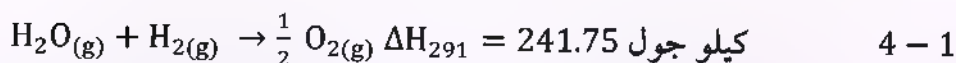
الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

1-4 مقدمة : Introduction

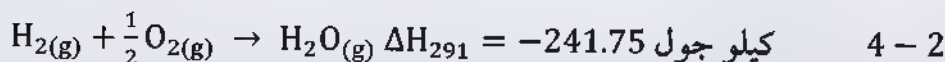
يشمل موضوع الكيمياء الحرارية (Thermochemistry) دراسة تأثيرات الحرارة التي تصاحب التفاعلات الكيميائية وتكوين المحاليل وتغيرات الحالة مثل الانصهار والتبخر. إن التغير الحراري الذي يصاحب التفاعلات الكيميائية يصنف إلى نوعين:

الأول: التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic Reactions وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص الحرارة من المحيط مثل تجزؤ بخار الماء:



وفي هذه الحالة يتم امتصاص حرارة من المحيط وتكتب ΔH بإشارة موجبة.

والثاني: التفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic Reactions وهي التفاعلات التي تتحرر حرارة مثل حرق غاز الهيدروجين:



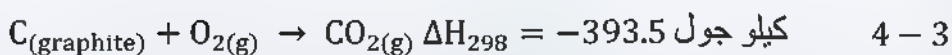
وفي هذه الحالة تتحرر حرارة من النظام لذلك نكتب ΔH بإشارة سالبة.

4-2 حرارة التفاعل الكيميائي: Heat of Chemical Reaction

يعتمد تغير كمية الحرارة على التفاعل فيما لو كان تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت وكما سيناقش ذلك في الفقرة التالية من هذا الفصل. وبما أن العديد من التفاعلات تجري عادة بثبوت الضغط الجوي فمن المعتاد إعطاء كمية الحرارة الرمز Q_p في هذه الحالة، وهي الحرارة الممتصة بثبوت الضغط وهذه بالطبع تمثل ΔH ، أي الزيادة في المحتوى الحراري بثبوت الضغط أو تحت الظروف نفسها. تدعى ΔH هذه بحرارة التفاعل Heat of reaction وتمثل الفرق بين المحتويات الحرارية لنواتج التفاعل والمواد المتفاعلة بثبوت الضغط ودرجة حرارة معلومة وبحالة فيزيائية معروفة لكل مادة.

تعين كمية الحرارة بثبوت الحجم Q_v أو (ΔU) مباشرة من قيم (Q_p) أو ΔH إذا علم التغير بالحجم ΔV بثبوت الضغط كما سنرى ذلك في الفقرة القادمة من هذا الفصل.

يتمثل تغير الحرارة الذي يصاحب التفاعل الكيميائي مثلاً بين الكربون الصلب (الكرافيت) وغاز الأوكسجين بدرجة 298.15 كلفن بالمعادلة الكيميائية الحرارية الآتية:



وهذا معناه، عند تفاعل 12 غراماً من الكربون الصلب (الكرافيت) و32 غراماً من غاز الأوكسجين تفاعلاً تاماً بدرجة 298.15 كلفن يتكون 44 غراماً من غاز ثاني أوكسيد الكربون بثبوت الضغط وينقص المحتوى الحراري بمقدار 393.5 كيلو جول لأن إشارة ΔH سالبة كما ذكر في الفقرة 4-1 من هذا الفصل.

تستخدم الرموز (s) و (g) و (l) للتعبير عن حالة المادة الكيميائية التي تشارك بالتفاعل إذا كانت صلبة أو غازية أو سائلة على التوالي.

3. حرارة التفاعل بثبوت الحجم وثبوت الضغط

Heat of Reaction at constant volume and pressure

كما ذكر في الفقرتين السابقتين من هذا الفصل بأن حرارة التفاعل الكيميائي تعتمد على ظروف العملية التي تنجز بها. هناك ظرفان خاصان ومهمان في هذه الدراسة:

الأول: حصول التفاعل عند حجم ثابت: إذا ثبت حجم النظام فليس هناك شغل منجز عليه، عندئذ يصبح قانون الترموديناميك الأول كما يأتي:

$$\Delta U = Q_v \quad 4-4$$

هذا معناه أن حرارة التفاعل المقاسة عند حجم ثابت تكون مساوية بالضبط إلى التغير في الطاقة الداخلية لنظام التفاعل. يطبق هذا الظرف بصورة تقريبية ممتازة عندما تنجز العملية في مسعر التفجير Bomb calorimeter وحصول التفاعل عند ثبوت الضغط، وهناك مساعر كثيرة تعمل بثبوت الضغط الجوي عندئذ:

$$\Delta H = Q_p \quad 4-5$$

أي أن حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت تكون مساوية بالضبط إلى التغير في المحتوى الحراري لنظام التفاعل. عند الحصول على قيمة (ΔU) من المسعر الوعائي يمكن حساب (ΔH) بموجب المعادلة 4-6:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad 4-6$$

تعني $\Delta(PV)$ أن التغير في (PV) يكون للنظام برمته أو بخاصة حاصل ضرب (PV) للنواتج مطروحا منه حاصل ضرب (PV) للمواد المتفاعلة للتفاعل الكيمياوي الخاص.

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة بطور السائل أو الصلب تكون قيم تغير (PV) قليلة جداً خلال التفاعل شريطة أن الضغط واطى (ضغط جو واحد أو ما يقاربه). في هذه الحالة تصبح قيمة $\Delta(PV)$ عادة قليلة بالمقارنة مع قيم ΔH عندئذ يمكن إهمالها. وتحت هذا الشرط تتساوى على وجه التقريب قيم Q_p و Q_v . لكن في التفاعلات التي تجري تحت الضغوط العالية، مثل تلك التي تجري في قاع المحيط، تكون قيمة غير قليلة $\Delta(PV)$ ولا يمكن إهمالها حتى في المحيطات الكثيفة.

تعتمد قيم ΔPV لتفاعلات الغازات على التغير بعدد مولات الغاز نتيجة للتفاعل، لذا وبموجب معادلة الغاز المثالي:

$$\Delta(PV) = \Delta n(RT) \quad 4 - 7$$

واستناداً إلى المعادلة 4-6 وبعد إدخال المعادلة 4-7 فيها ينتج ما يأتي:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT) \quad 4 - 8$$

يجب الملاحظة بأنه لا يمكن إنجاز تفاعل بثبوت الضغط ودرجة الحرارة أو ثبوت الحجم ودرجة الحرارة وبالوقت نفسه يتطلب من الشروط الابتدائية والنهائية للضغط والحجم ودرجة الحرارة أن تكون نفسها في كلتا الحالتين. لذلك تصبح المعادلة 4-8 في حالتها العامة كما يأتي:

$$Q_p = \Delta U_p + \Delta(PV) \quad 4 - 9$$

أي ان:

$$\Delta H_v = Q_v + V(\Delta P) \quad 4-10$$

معتمدة بذلك على اختيار إجراء التجربة بثبوت الضغط أو بثبوت الحجم. تساوي (Δn) في المعادلة 4-8 عدد مولات النواتج بطور الغاز فقط مطروحا منها عدد مولات المواد الابتدائية بطور الغاز أيضا. فمثلا في التفاعل الآتي:



تساوي ΔU المقاسة بالمسعر الوعائي -97.03 كيلو جول عند 298 كلفن. يمكن حساب ΔH للتفاعل وكالاتي:

$$\Delta n = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \quad 4-12$$

وبموجب المعادلة 4-8 ينتج ما يأتي:

$$\Delta H = \Delta U - \frac{1}{2} RT \quad 4-13$$

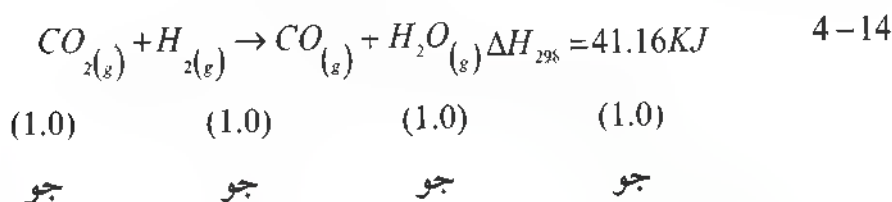
$$\Delta H = (-97.03) - \frac{1}{2} (0.0083)(298)$$

$$\Delta H = -98.27 \text{ كيلو جول}$$

نلاحظ عدم وجود اختلاف كبير بين التيجتين.

4-4 قانون هيس : Hess's Law

لغرض حساب حرارة التفاعل يكون من الضروري كتابة المعادلة الكيميائية الدقيقة للتفاعل وتعيين حالات جميع المواد المتفاعلة والناجمة ودرجة الحرارة التي تم بها التفاعل. بما أن أغلب التفاعلات الكيميائية تدرس جوهرياً تحت ضغط ثابت لذلك فمن المعتاد أن تمثل ΔH حرارة التفاعل كما هو مبين في التفاعل الآتي:



نلاحظ ان التفاعل الموضح بالمعادلة 4-14 يبين حالة المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل وكذلك ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة إضافة إلى نوع التفاعل فيما اذا كان ماصاً للحرارة Endothermic او باعثاً للحرارة Exothermic

لا تعتمد ΔH و ΔU على المسار الذي يسلكه التفاعل استناداً إلى قانون الترموديناميك الأول، أي لا تعتمد على التفاعلات الوسيطة والتي يمكن أن تحدث، وبناءً على ذلك تمت صياغة ذلك بقانون هيس Hess's، والذي يسمى أيضاً بقانون ثبوت مجموع الحرارة (The law of constant heat summation) وبموجب ذلك يمكن حساب حرارة التفاعل لتفاعل ما من تفاعلات أخرى مختلفة.

يعد قانون هيس التطبيق العملي للقانون الأول للترموديناميك وتم وضعه من قبل العالم هنري هيس (1802-1850) والذي ينص على:

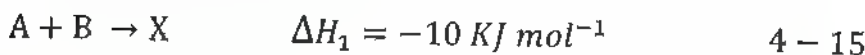
(الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي عبارة عن مجموع الانثالبيات لدرجة الحرارة للتفاعلات الفردية التي يتضمنها التفاعل الكلي).

وبصيغة أخرى

(الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي نفسها سواء انحجزت في مرحلة واحدة أو عدة مراحل).

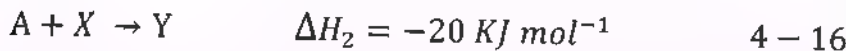
لتوضيح ذلك يمكن أن نأخذ المثال الآتي:

إذا كان لدينا تفاعل بين المادة A والمادة B وفق المعادلة الآتية:



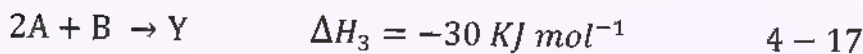
وإذا افترضنا أن المادة الناتجة X تتفاعل مع جزيئه أخرى من A لتعطي

ناتج آخر (Y) وحسب المعادلة الآتية:



واستناداً إلى قانون هيس فإن التفاعل الكلي يمكن كتابته وفق المعادلة

الآتية:



حيث تم جمع المعادلتين 15-4 والمعادلة 16-4 لكي ينتج التفاعل الكلي في

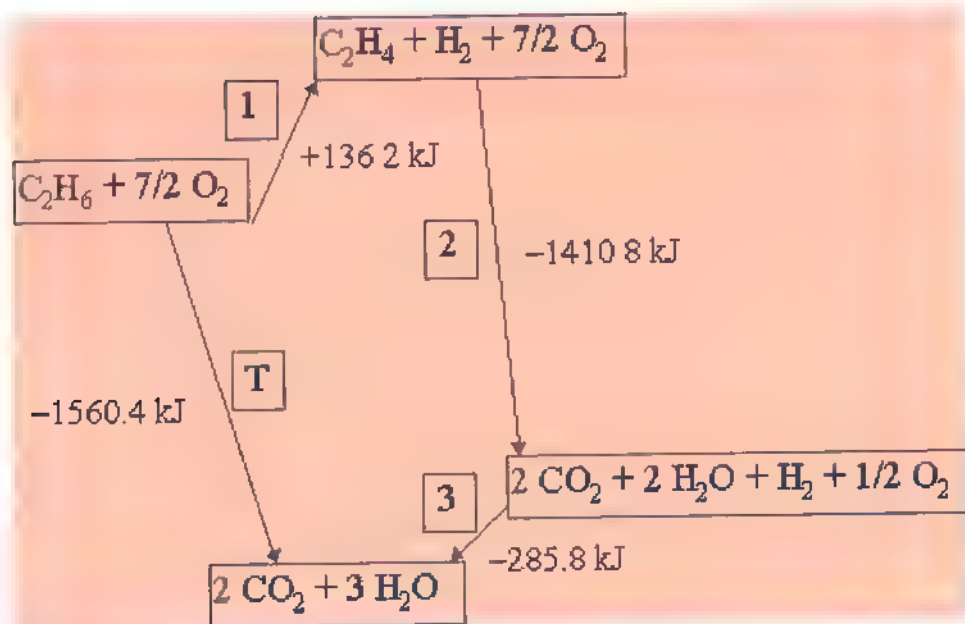
المعادلة 17-4.

يمكننا باستخدام قانون هيس أن نقيس انثالبية التفاعلات بصورة غير

مباشرة.

أ- المخطط الموضح بالشكل 1-4 يوضح احتراق الايثان بثلاث خطوات وهي (1 و2 و3) حيث ان التغير بالانثالية يساوي:

$$136.2 - 1410.8 - 285.8 - 1560.4 \text{ kJ}$$



شكل 1-4 مخطط احتراق الايثان بخطوة واحدة T وعدة خطوات 1 و2 و3 وعند حصول التفاعل بخطوة واحدة وهي (T) فان قيمة الانثالية تساوي ايضا 1560.4 كيلو جول، وهذا ما يثبت صحة قانون هيس.

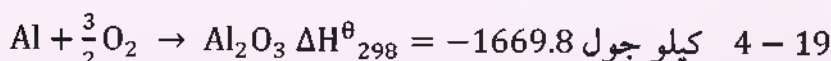
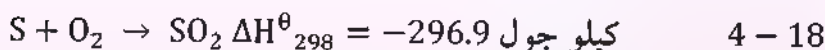
ان التغير في المحتوى الحراري (الانثالية) للتفاعل بأخذ صيغ مختلفة وكل صيغة من هذه الصيغ يعتمد على نوع التفاعل وسيتم التطرق الى بعض انواع الانثاليات.

5-4 المحتوى الحراري للتكوين (انثالبية التكوين)

Enthalpy of Formation

إن الحالة القياسية (Standard state) لأية مادة كيميائية هي تلك التي تكون بها المادة مستقرة بدرجة 298.15 كلفن وضغط جو واحد، مثل الأوكسجين $O_{2(g)}$ والزئبق $Hg_{(l)}$ والكبريت $S_{(s)}$ كبلورات معينيه، لذلك تعد المحتويات الحرارية للعناصر الكيميائية في تلك الحالات القياسية مساوية إلى الصفر.

يعرف المحتوى الحراري القياسي للتكوين أو الانثالبية القياسية للتكوين Standard Enthalpy of Formation ΔH°_f لأي مركب بأنه التغير الحاصل في الانثالبية عند تكون مول واحد من ذلك المركب من عناصره الأولية، إذ تكون جميع المواد المتفاعلة والناجمة في حالتها القياسية وكما هو مبين أدناه:

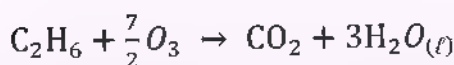


تدل الإشارة θ على اليمين أعلى ΔH° بأنه ΔH° هنا تمثل المحتوى الحراري القياسي، أي أن ضغط المواد المتفاعلة والمواد الناتجة يساوي الضغط الجوي. يبين الجدول 4-1 قيم المحتويات الحرارية القياسية ΔH°_f للتكوين بدرجة 298.15 كلفن لبعض المواد الكيميائية المحسوبة من الفرق بين المحتويات الحرارية القياسية لتكوين المواد الناتجة والمتفاعلة.

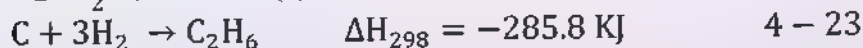
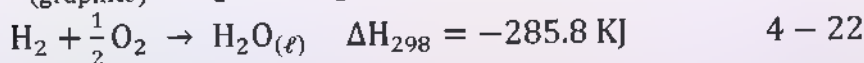
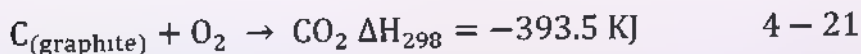
جدول 4-1 المحتويات الحرارية القياسية للتكوين بدرجة (298.15) كلفن

المركب	الحالة	ΔH^{θ}_{298} كيلو جول مول ⁻¹	المركب	الحالة	ΔH^{θ}_{298} كيلو جول مول ⁻¹
H ₂ O	غاز	-241.826	H ₂ S	غاز	-20.63
H ₂ O	سائل	-285.830	H ₂ SO ₄	سائل	-814.00
H ₂ O ₂	غاز	-133.2	SO ₄	غاز	-296.80
HF	غاز	-271.1	SO ₃	غاز	-395.70
HCl	غاز	-92.312	CO	غاز	-110.523
HB	غاز	-36.48	CO ₂	غاز	-393.513
HI	غاز	-26.48	COCl ₂	سائل	-205.9
HIO ₃	صلب	-238.6	S ₂ Cl ₂	غاز	-28.85
NO	غاز	+90.25	NH ₃	غاز	-46.11
N ₂ O	غاز	-82.05	HN ₃	غاز	+294.10

إن أغلب المعلومات الكيميائية حرارية تم الحصول عليها من قياسات حرارات الاحتراق (Heat of Combustion)، فإذا علمت قيم حرارات تكوين المواد الناتجة المحترقة يمكن عندئذ حساب حرارة تكوين المركب من حرارة الاحتراق وكما هو موضح في المثال الآتي:



$$\Delta H_{298} = -1560 \text{ KJ} \quad 4-20$$

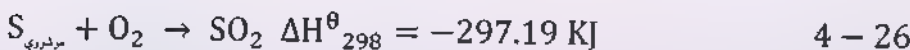
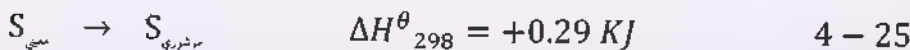
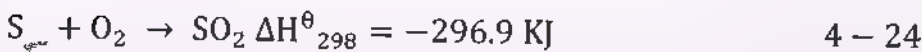


يبين الجدول 2-4 قيم المحتويات الحرارية لتكوين بعض المواد الهيدروكربونية بطور الغاز.

جدول 2-4 قيم المحتويات لتكوين بعض المواد الهيدروكربونية بطور الغاز

المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH°_{298} كيلو جول مول ⁻¹	المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH°_{298} كيلو جول مول ⁻¹
الميثان	CH ₄	- 74.75	سز 2- بيوتين	C ₄ H ₈	- 5.81
الإيثان	C ₂ H ₆	- 84.48	ترانس- بيوتين	C ₄ H ₈	- 9.78
البروبان	C ₃ H ₈	- 103.60	2- ميثيل بروين	C ₄ H ₈	- 13.41
n- بيوتان	C ₄ H ₁₀	- 124.30	استيلين	C ₂ H ₂	+ 226.9
ايسوبيوتان	C ₄ H ₁₀	- 131.20	مثيل استيلين	C ₃ H ₄	+ 185.4
الاثيلين	C ₂ H ₄	+ 52.58			
البروبيلين	C ₃ H ₆	+ 20.74			
1- بيوتين	C ₄ H ₈	+ 1.60			

عند تغير حالة تجمع جزيئات المادة من شكل إلى آخر مثل تغير حالة الكبريت من الشكل البلوري المعيني (Rhombic) الى الشكل الموشوري أحادي الميل (Monoclinic) يجب إدخال الحرارة الكامنة (Latent heat)، وكما يأتي:



6-4 حرارة الاحتراق Heat of Combustion

تحترق المركبات العضوية التي تحتوي على الاوكسجين والهيدروجين والكاربون بغاز الأوكسجين مكونة ثاني اوكسيد الكربون والماء. تعرف حرارة الاحتراق (Heat of Combustion) بأنها التغير بالمحتوى الحراري الذي يصاحب احتراق كامل لمول واحد من المادة فإذا كانت جميع المواد المشتركة بالتفاعل في حالاتها القياسية تسمى عندئذ بـ حرارة الاحتراق القياسية (Standard heat of combustion) ويرمز لها بالرمز ΔH°_{298} إذا كانت درجة حرارة الاحتراق مساوية إلى 25 مئوي يبين الجدول 4-3 درجات الاحتراق القياسية لبعض المواد العضوية.

إن درجات احتراق البروتينات والمواد الكربوهيدراتية والشحوم (أساسيات المواد الغذائية) مهمة جداً من الناحية الغذائية. وقد ذكر في الفقرة 4-4 من هذا الفصل كيفية استخدام حرارة الاحتراق لحساب حرارة تكون المادة العضوية التي لا يمكن تعيينها بصورة مباشرة.

جدول 4-3 درجات الاحتراق القياسية لمول واحد بدرجة 25 مئوي

المادة	الحالة	ΔH°_{298} (كيلو جول) مول ⁻¹	المادة	الحالة	ΔH°_{298} (كيلو جول) مول ⁻¹
الميثان	غاز	- 882.70	حامض الخليك	سائل	- 864.19
الاثيلين	غاز	- 1398.83	خلات الاثيل	سائل	- 236.19
الايثان	غاز	- 1546.46	البنزين	سائل	- 323.51
الاستيلين	غاز	- 1288.45	حامض البنزويك	صلب	- 3201.10
الكحول الايثيلي	سائل	- 1355.15	نفثالين	صلب	- 5108.68
الكحول الميثيلي	سائل	- 720.30	سكرور	صلب	- 5595.24

7-4 حرارة المحلول : Heat of Solution

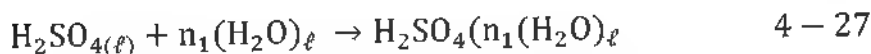
في العديد من التفاعلات الكيميائية تكون إحدى المواد المتفاعلة أو أكثر في المحلول، وتعد دراسات حرارة المحلول Heat of Solution من أهم فروع الكيمياء الحرارية ويجب هنا التفريق بين حرارة المحلول التكاملية Integral Heat of Solution وحرارة المحلول التفاضلية Differential Heat of Solution. تعرف حرارة المحلول التكاملية بأنها:

التغير في الانتالبية عند إضافة مول واحد من المذاب إلى n_1 مول من المذيب.

أما حرارة المحلول التفاضلية فتعرف بأنها التغير في الانتالبية عند إذابة مول واحد من المذاب في كمية كبيرة من المحلول، بحيث أن إضافة مول آخر من المذاب لن يؤدي إلى تغير التركيز بصورة واضحة.

لا يمكن قياس حرارة المحلول التفاضلية بطريقة عملية مباشرة، ولكن يمكن حسابها من المعلومات المتوفرة عن حرارة المحلول التكاملية. تأثير حرارة تكون محلول يحتوي على m مول من المذاب و 1000 غم من المذيب تساوي $m\Delta H$ حيث أن ΔH هي حرارة المحلول التكاملية لكل مول من المذاب. إذا رسمنا هذه الكمية من التغير في الحرارة مقابل عدد مولات المذاب m فان الميل في لتركيز معين هو تأثير الحرارة لمول واحد من المذاب، أو هو حرارة المحلول التفاضلية $d(m\Delta H)/dm$ عند ذلك التركيز.

من المعلوم عند تحضير حامض الكبريتيك المخفف يصبح المحلول حاراً عندما يضاف الحامض المركز للماء تدريجياً مع الرج ثم يصبح معدل التسخين بنهاية الإضافة اقل بكثير من ذلك عند بدأ الإضافة وبخاصة عندما يضاف حامض الكبريتيك المركز إلى محلول الحامض المركز في الماء. يمكن كتابة معادلة هذا التغير عند إضافة مول واحد من الحامض السائل إلى (n_1) من مولات الماء كما يأتي:



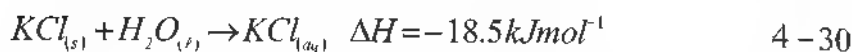
إن التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل (ΔH_s) لمول واحد من حامض الكبريتيك يدعى بحرارة المحلول التكاملية لمول واحد من حامض الكبريتيك وبدلالة الكسور المولية (χ) .

$$\chi_2(H_2SO_4) = \frac{1}{(n_1+1)} \quad 4-28$$

$$\chi_1(H_2O) = \frac{n_1}{(n_1+1)} \quad 4-29$$

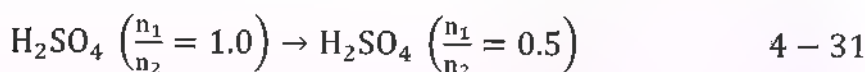
يبين الجدول 4-4 حرارة المحلول (ΔH_s) لسلسلة من قيم مختلفة لـ (n_1) ويلاحظ من الجدول بأن ازدياد قيمة (n_1) يؤدي بالمحلول النهائي أن يكون أكثر تخفيفاً، أي تزداد قيمة $(-\Delta H_s)$ لكل مول من حامض الكبريتيك بصورة ثابتة إلى أن تصل إلى القيمة المحددة وهي -96.19 كيلو جول مول⁻¹ والتي تدعى بحرارة المحلول التكاملية للتخفيف المطلق أو اللانهائي Integral Heat of Solution at infinite dilution .

تعرف حرارة المحلول التكاملية عند التخفيف اللانهائي بأنها التغير في الانثالية عند إذابة مول من المذاب في كمية من المذيب حيث ان أي تخفيف آخر للمحلول لا يؤدي الى أي تغير في الانثالية ومثال على ذلك:



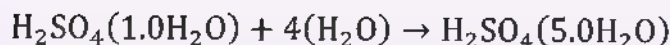
حيث ان aq وهي اختصار لكلمة aqueous وتعني مائي ومعناها انه محلول مائي مخفف لدرجة بحيث ان أي اضافة أخرى من الماء سوف لن تؤدي إلى تغير الانثالية، وبمعنى آخر ان القيمة (-18.5 kJmol^{-1}) تمثل الانثالية التكاملية للمحلول عند التخفيف اللانهائي لمول واحد من KCl.

يعطي الفرق بين حرارات المحلول التكاملية لتركيزين مختلفين حرارة التخفيف (Heat of dilution) ومثال على ذلك:



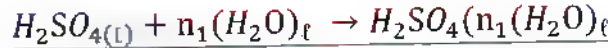
$$\Delta H_{\text{تخفيف}} = (-58.03) - (28.07) = -29.96 \text{ kJmol}^{-1} H_2SO_4$$

أو



$$\Delta H = -29.96 \text{ kJmol}^{-1} \quad 4-32$$

جدول 4-4 حرارات المحلول التكاملية



$-H_S(298.15)$ of H_2SO_4 Δ كيلو جول مول ⁻¹	$\frac{\text{مول } H_2O}{\text{مول } H_2SO_4} = \frac{n_1}{n_2}$
15.73	0.5
28.07	1.0
27.07	1.0
36.90	1.5
41.62	2.0
58.03	5.0
58.03	5.0
67.03	10.0
73.35	50.0
73.97	100.0
78.58	1000.0
87.07	10000.0
93.64	100000.0
96.19	∞

تدعى ΔH_S المبينة في الجدول 4-4 بحرارات المحلول التكاملية لأنها تمثل مجموع جميع (ΔH) عند إضافة H_2SO_4 للمحاليل التي تتغير أجزء تركيبها من الماء النقي إلى التركيز النهائي (n_1) مول من الماء لكل مول من حامض الكبريتيك.

إذا قيس التغير في المحتوى الحراري لكل مول من حامض الكبريتيك المتسبب عند إضافة الحامض إلى المحلول الذي يحتوي على الحامض والماء بتركيب ثابت معروف مثلاً (n_1) من مولات الماء و (n_2) من مولات حامض الكبريتيك.

يعتمد التغير في المحتوى الحراري لهذه العملية على التركيب المعرف ولذلك يمكن كتابته كدالة لـ (n_1) و (n_2) أي $\Delta H_2 (n_1, n_2)$ ، تعرف هذه الكمية بحرارة المحلول التفاضلية لحامض الكبريتيك عند تركيب معرف، ولكن من الناحية العملية لا يمكن إذابة حامض الكبريتيك بمحلول يحتوي على حامض الكبريتيك والماء بدون التغير في تركيب المحلول، لذلك يجب تعريف الحرارة التفاضلية بأنها حدود الكمية $(\Delta H / \Delta n_2)$ بثبوت (n_1) واقترب (Δn_2) من الصفر، أي:

$$\Delta H_2 \lim_{\Delta n_2 \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta H}{\Delta n_2} \right) n_1 + \left(-\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right) n_1 \quad 4 - 33$$

يمكن اشتقاق العلاقة بين حرارات المحلول التكاملية والتفاضلية كما يأتي:
تعتمد (ΔH) التكاملية على عدد مولات المكونين (n_1) و (n_2) ، أي:

$$\Delta H_s = \Delta H_s (n_2, n_1) \quad 4 - 34$$

يصبح التغير بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_1}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_2}{\partial n_2} \right) dn_2 \quad 4 - 35$$

وبإدخال المعادلة 33-4 في المعادلة 35-4 ينتج ما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \quad 4 - 36$$

تكامل المعادلة 36-4 بثبوت (n_1) ، (n_2) وكذلك (ΔH_1) و (ΔH_2) يعطي المعادلة 37-4.

$$\Delta H_s = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \quad 4 - 37$$

يمكن الحصول على قيمة ΔH_1 عند معرفة قيم ΔH_s و ΔH_2 من المعادلة 37-4.

الجدول 4-5 يوضح حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية، حيث يلاحظ بعضها باعث للحرارة والأخر ماص للحرارة.

جدول 4-5 حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية

المذاب	الناتج	حرارة المحلول
أ- باعثة للحرارة		
$\text{CH}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CHO}_2^-(\text{aq})$	-0.86 kJ/mol
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$	-1.5 kJ/mol
$\text{CH}_4\text{O}(\text{l})$	$\text{CH}_4\text{O}(\text{aq})$	-0.2 kJ/mol
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	-82.9 kJ/mol
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	-240 kJ/kg
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-16.2 kJ/kg
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{aq})$	-19.4 kJ/mol
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-3.5 kJ/mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-58 kJ/mol
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	$2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-96.2 kJ/mol
$\text{MgSO}_4(\text{s})$	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-91.2 kJ/mol
$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-74.8 kJ/mol
$\text{HClO}_4(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq})$	-88.8 kJ/mol
$\text{HNO}_3(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	-33.3 kJ/mol
$\text{KOH}(\text{s})$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-56 kJ/mol
$\text{LiBr}(\text{s})$	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	-49 kJ/mol
$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	-23 kJ/mol
$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	-9 kJ/mol
$\text{LiCl}(\text{s})$	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-37 kJ/mol

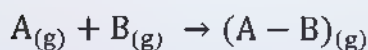
المذاب	الناتج	حرارة المحلول
LiOH(s)	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-23.6 kJ/mol
NaOH(s)	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-44.3 kJ/mol
$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	5 kJ/mol
$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{aq})$	-11.7 kJ/mol
$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{aq})$	-39.5 kJ/mol

ب- ماصة للحرارة

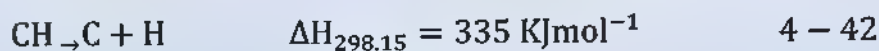
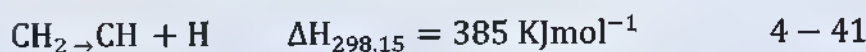
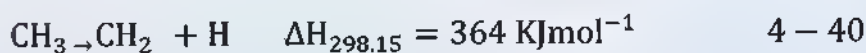
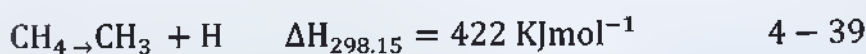
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})$	5.4 kJ/mol
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$	11 kJ/mol
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	19 kJ/mol
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq})$	15 kJ/mol
KBr(s)	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	20 kJ/mol
KCl(s)	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	17 kJ/mol
$\text{KClO}_3(\text{s})$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$	42 kJ/mol
$\text{KMnO}_4(\text{s})$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$	44 kJ/mol
$\text{KNO}_3(\text{s})$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	35 kJ/mol
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	150 kJ/kg

4-8 المحتوى الحراري وطاقات الأواصر Heat content and bond energy

يمكن اعتبار حرارة تكوين الجزيئة صفة إضافية للأواصر التي تكون الجزيئة وتدعى هذه الصفة بطاقة الأصرة Bond Energy أو المحتوى الحراري للأصرة Bond Enthalpy فعند انكسار أصرة بين ذرتين مثل:



يمكن تعريف طاقة الأصرة بأنها التغير بالطاقة عند الصفر المطلق أو (ΔH_0) التغير بالمحتوى الحراري عند الصفر المطلق (ΔH_0)، وهذان التعريفان مفيدان عند مناقشة التركيب الجزيئي الذي يعنى أحيانا بالمعلومات الطيفية لطاقات تفكك الجزيئات. ويمكن تعريف طاقة الأصرة بأنه التغير بالمحتوى الحراري عند درجة (298.15) كلفن $\Delta H_{298.15}$ ، وهذا التعريف يعد مناسباً جداً للاستخدام في المعلومات الكيميائية حرارية وحسابات حرارات التفاعل. واستناداً إلى التعريف الأخير تعرف طاقة الأصرة $\Delta H_{(A-B)}$ للأصرة (A-B) بأنها $\Delta H_{298.15}$ للتفاعل أعلاه وتمثل بصورة أدق المحتوى الحراري للأصرة، وتعرف بأنها معدل كمية الطاقة للمول الواحد اللازمة لكسر أصرة معينة في الجزيئة وتكوين الذرات أو الجذور الحرة وبموجب ذلك تساوي طاقة أصرة (C-H) ربع كمية الطاقة اللازمة لتفكك مول واحد من جزيئة الميثان إلى ذرة الكربون وذرات الهيدروجين بطور الغاز، أي أن الطاقات اللازمة لرفع أربع ذرات هيدروجين من جزيئة الميثان هي طاقات مختلفة وما هو موضح أدناه، ولذلك تعرض طاقات الأصرة بصورة عامة بشكل متوسط قيم تلك الطاقات ولهذا السبب تختلف هذه الطاقات من مركب إلى آخر للأصرة نفسها:



تمثل هذه القيم الموضحة مقابل كل معادلة من المعادلات أعلاه، قيمة تقريبية لأنه من الصعب الحصول على معلومات دقيقة جداً في هذا الخصوص. يمثل الجدول 4-5 متوسط قيم طاقات الأصرة المنفردة لبعض الأواصر الكيميائية.

جدول 4-5 متوسط قيم طاقات الأصرة لبعض الأواصر الكيميائية/ كيلو جول مول⁻¹

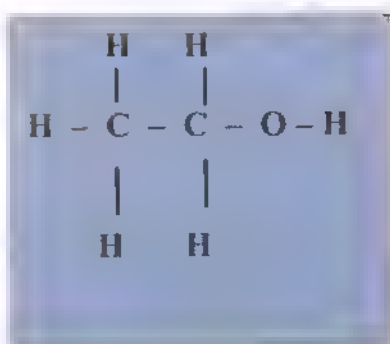
الطاقة	الأصرة	الطاقة	الأصرة	الطاقة	الأصرة
203	O - Cl	240	C - I	339	H - S
185	O - F	276	C - Br	299	H - I
139	O - O	328	C - Cl	366	H - Br
258	F - I	441	C - F	432	H - Cl
237	F - Br	351	C - O	563	H - F
254	F - Cl	391	C - N	463	H - O
153	F - F	348	C - C	319	H - N
210	Cl - I	200	N - Cl	413	H - C
219	Cl - Br	270	N - F	436	H - H
243	Cl - Cl	161	N = N	259	C - S

وكما يمثل الجدول 4-6 قيم طاقات الأصرة المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات الكيميائية.

جدول 4-6 قيم طاقات الأصرة المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات

الطاقة	الأصرة	الطاقة	الأصرة	الطاقة	الأصرة
452	H ₃ C - F	268	H ₃ C - CH ₃	946	N \equiv N
234	H ₃ C - I	243	H ₂ N - NH ₂	962	CH \equiv CH
178	Br - I	21	HO - HO	937	N \equiv CH
193	Br - Br	349	H ₃ C - Cl	1075	O = C
151	I - I	251	H ₂ N - Cl	682	H ₂ C = CH ₂
177	Si - Si	251	HO - Cl	732	CH ₂ = O
213	S - S	431	H ₂ N - H	498	O = O
		498	HO - H	481	O = NH
		331	H ₃ C - NH ₂	458	HN - NH
		381	H ₃ C - OH	644	H ₂ C = NH

يوضح المثال الآتي استخدام طاقات الأصرة لحساب المحتوى الحراري القياسي لتكون المركب الكيميائي والمثال هو تكون جزيئة الكحول الايثيلي:



الأصرة

1(C - C)

5(C - H)

1(C - O)

1(O - H)

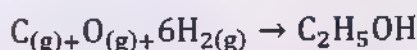
الطاقة بوحدة كيلو جول

384

5 x 413

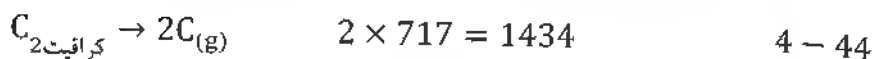
351

463

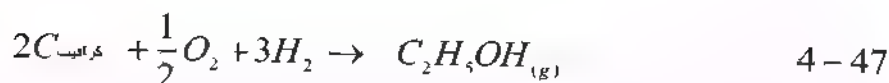


$$\Delta H_{298.15} = -3227 \text{ KJ} \quad 4 - 43$$

ومن قيم المحتويات الحرارية لتكون الذرات (Atomization)



فلذلك:

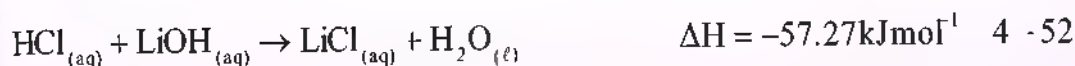
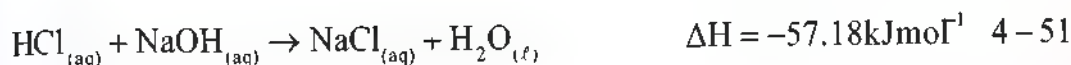
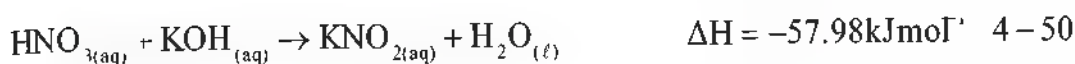
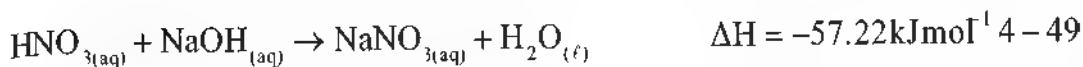


$$\Delta H_{298.15} = -3227 + 2991 = -236 \text{ كيلو جول} \quad 4 - 48$$

إن القيمة التجريبية للمحتوى الحراري القياسي تساوي -237 kJ ويعني هذا أن هناك توافقاً كبيراً بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة من التفاعلات الكيميائية.

4-9 حرارة التعادل Heat of Neutralisation

تعرف حرارة التعادل Heat of Neutralisation بأنها التغير الحاصل عندما يعادل مكافئ غرامي واحد من الحامض مكافئ غرامي من القاعدة أو بالعكس في محلول مخفف. مثال على حرارة التعادل ما يأتي:

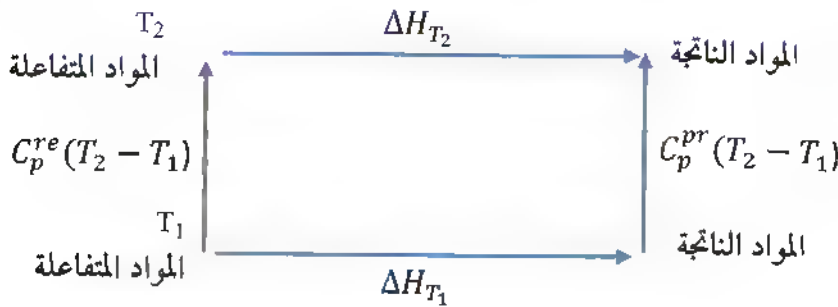


ان حرارة التعادل للحامض القوي والقاعدة القوية هو بحدود -57 kJ mol^{-1} بغض النظر عن القاعدة او الحامض المقابل لها. ان هذه الحقيقة تم تفسيرها بشكل مرض بالاستناد إلى نظرية التاين Ionization Theory

4-10 تأثير درجة الحرارة على الانثالبية :

Effect of Temperature on Enthalpy

تقاس في بعض الأحيان ΔH لتفاعل ما بدرجة حرارة واحدة والمطلوب معرفة قيمتها بدرجة أخرى كما هو مبين في الشكل التخطيطي الآتي:



يفترض في هذا الشكل التخطيطي أن السعات الحرارية (C_p) ثابتة بمدى درجات الحرارة وتمثل (C_p^{re}) مجموع السعات الحرارية لجميع المواد المتفاعلة بمعادلة الاتحاد الجزيئي للتفاعل و (C_p^{pr}) مجموع السعات الحرارية للمواد الناتجة.

استنادا إلى القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$\Delta H_{T_2} + C_p^{re}(T_2 - T_1) = C_p^{pr}(T_2 - T_1) + \Delta H_{T_1} \quad 4-53$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (C_p^{pr} - C_p^{re})(T_2 - T_1) \quad 4-54$$

$$\frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} = (C_p^{pr} - C_p^{re}) \quad 4-55$$

خلال الحدود $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$ أي عند اقتراب $(T_2 - T_1)$ من الصفر يعطي الفرق في المعادلة 4-55 الهيئة التفاضلية الآتية:

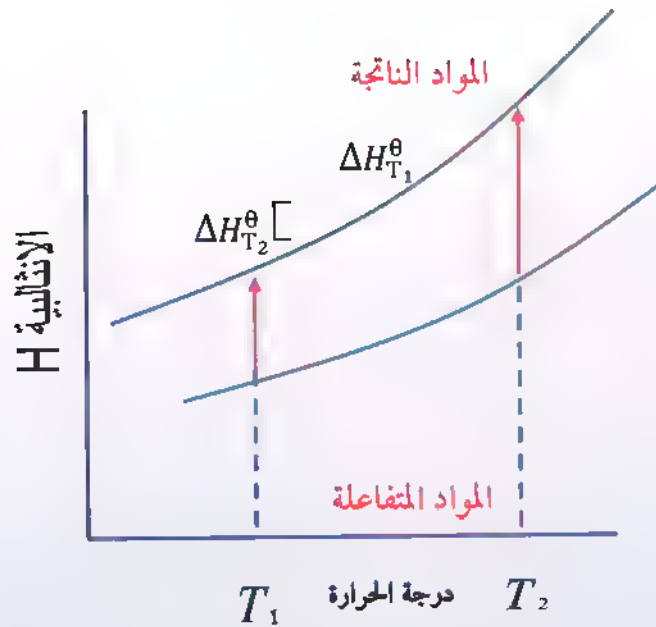
$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad 4-56$$

لقد اشتقت هذه المعادلات لأول مرة من قبل العالم كروتشوف عام 1858م وسميت باسمه (معادلة كروتشوف Kirchhoff's Equation) وتوضح

بأن معدل تغير الانثالية لتفاعل ما مع درجة الحرارة يساوي الفرق بين السعات الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

هنالك تبسيط واحد قد يؤدي إلى الخطأ في هذه المعالجة. بما أن السعات الحرارية بالحقيقة تتغير مع درجة الحرارة فغالبا ما يكون من الدقة الكافية استخدام متوسط قيمة السعة الحرارية على مدى درجات الحرارة قيد الدرس.

يوضح الشكل 2-4 محتويات قانون كروتشوف Kirchhoff's Law. عندما تزداد درجة الحرارة فإن الانثالية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة تزداد ولكن زيادتها ليست متساوية كما موضح بالشكل.



شكل 2-4 محتويات قانون كروتشوف

إن التغير بالانثالبية الكلية للتفاعل يعكس الفرق بين انثالبيات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة:

$$\Delta H = H_{\text{(product)}} - H_{\text{(reactant)}} \quad 4 - 57$$

ومثالاً على استخدام المعادلة 4-56 هو التفاعل الآتي:



والمطلوب حساب ($\Delta H_{298.15}$) بمدى درجات الحرارة القليل تكون قيم (C_p) الفعالة لكل مول كالاتي:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03356, C_p(\text{H}_2) = 0.02883, C_p(\text{O}_2) = 0.02912 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{H}_2\text{O}) \quad 4 - 59$$

$$C_p = 0.02883 + 0.02192 - 0.03356 = 0.02439 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

بتطبيق المعادلة 4-56

$$\frac{\Delta H_{298} - 241.75}{298 - 291} = 0.02439$$

$$4 - 60$$

$$\Delta H_{298} = 7(0.02439) + 241.75$$

$$\Delta H_{298} = 241.921 \text{ كيلو جول}$$

يتطلب تكامل المعادلة بدقة أكثر تعبيرات السعة الحرارية للمواد الناتجة والمتفاعلة بمدى درجات الحرارة قيد الاهتمام. ويمكن تمثيل المعلومات التجريبية للسعة الحرارية كما يأتي:

$$C_p = a + bT + CT^2 + \dots \quad 4-61$$

توافق الحدود الثلاث للمعادلة 4-61 المعلومات التجريبية بنسبة خطأ تتراوح حوالي 0.5% ضمن درجات الحرارة من 273 إلى 1500 كلفن.

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad 4-62$$

وبإدخال المعادلة 4-61 بالمعادلة 4-62 ينتج الآتي:

$$\Delta H_T = \int_{T_1}^{T_2} (A + BT + CT^2 \dots) dT \quad 4-63$$

$$X\Delta T = \Delta H^\circ + AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \dots \quad 4-64$$

تمثل A و B و C مجاميع (a) و (b) و (c) في المعادلة 4-61 و (ΔH°) ثابت التكامل. إن قياس ΔH بدرجة حرارة معلومة يجعل حساب (ΔH°) ممكناً بموجب المعادلة 4-64 ولذلك يمكن حساب ΔH بأي درجة حرارة من المعادلة 4-64 ضمن مدى فعالية معادلات السعة الحرارية.

4-11 المسعرة Calorimetry

المسعرة Calorimetry هي علم قياس حرارة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والسعة الحرارية. يستخدم المسعر لقياس المسعرة.

المسعر Calorimeter هو آلة لقياس المسعرية. ان كلمة Calorimeter مشتقة من الكلمة اللاتينية Calor والتي تعني حرارة، وبذلك Calorimeter تعني مقياس الحرارة.

يتم حساب كمية الحرارة عند حصول التفاعل داخل المسعر وفق المعادلة الآتية:

$$Q = mc \Delta t \quad 4 - 65$$

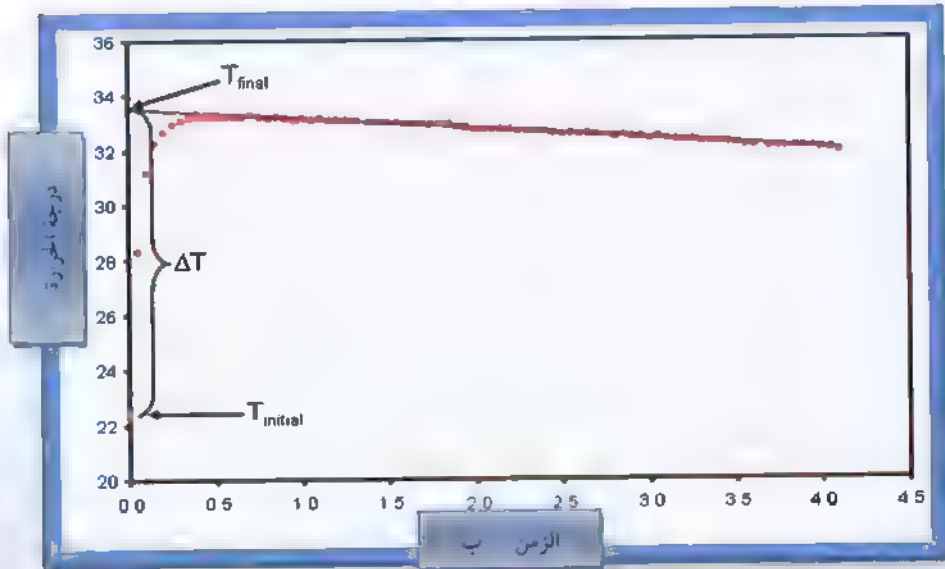
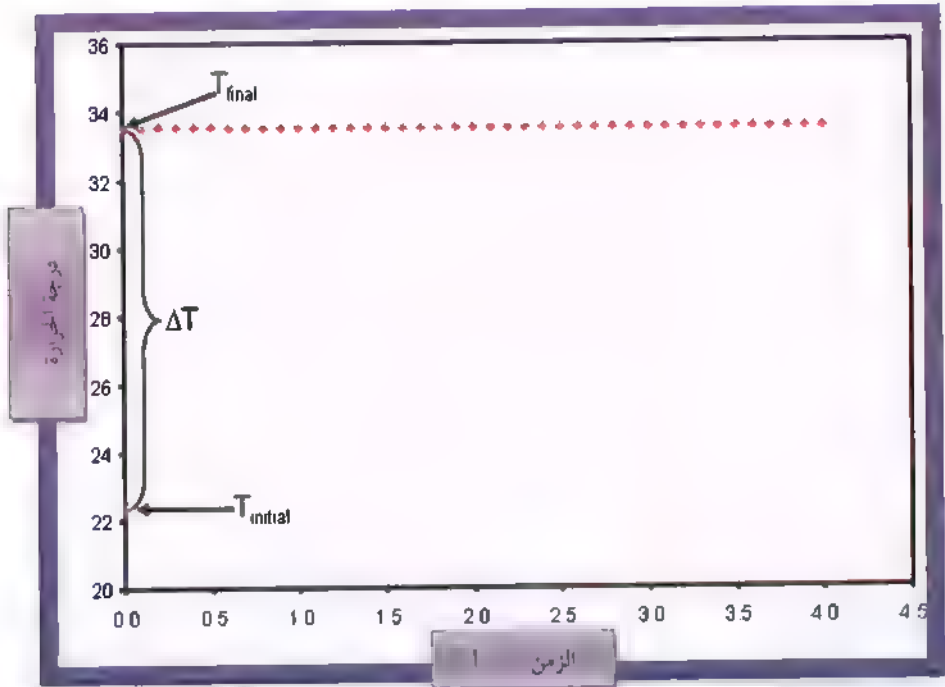
حيث تمثل Q التغير في كمية الحرارة و m هي كتلة المادة في المحيط و c السعة الحرارية النوعية و Δt يمثل الفرق مابين درجتى حرارة المحيط قبل وبعد التفاعل.

ولحساب الانثالبية المولارية نستخدم المعادلة الآتية:

$$Q = n \Delta H \quad 4 - 66$$

حيث تمثل n عدد مولات المادة المتفاعلة.

يتضح من المعادلتين 4-65 و 4-66 بان قيمة التغير بدرجة الحرارة عامل مهم جدا لحساب انثالبية التفاعل. الشكل 3-4 أ يمثل التغير بدرجة حرارة المحيط في بداية التفاعل وعند نهايته، حيث نلاحظ بقاء درجة الحرارة النهائية ثابتة مع مرور مدة من الزمن. يمثل الشكل 3-4 أ مسعرا تام العزل، وهذا هو افتراض نظري. ان الحقيقة هي غير ذلك حيث نرى تغير بدرجة الحرارة النهائية مع مرور الزمن وذلك بسبب تسرب درجة الحرارة إلى الخارج (لاحظ الشكل 3-4 ب).



شكل 3-4 تغير درجة الحرارة مع الزمن لتفاعل باعث للحرارة في أ- مسعر تام العزل
(نظري) ب- مسعر حقيقي

4-12 أنواع المساعِر: Types of Calorimeter

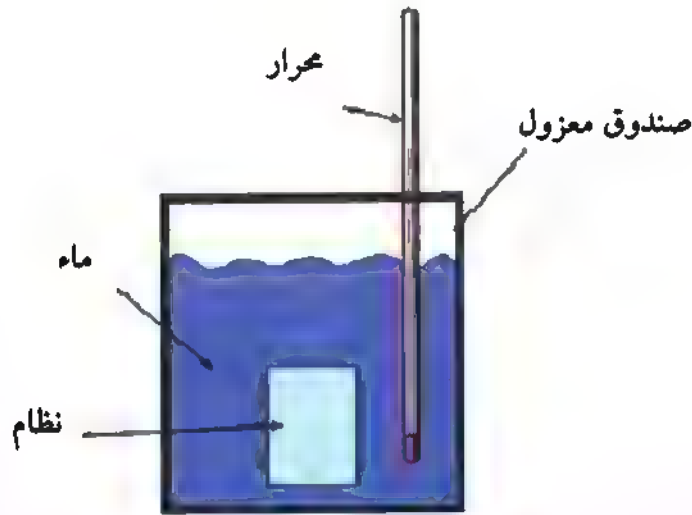
هنالك أنواع مختلفة من المساعِر. وتصنف حسب الغرض الذي تستخدم من أجله إلى الأنواع الآتية:

- 1- مساعِر التفاعل الكيميائي Reaction calorimeters .
- 2- مسعر الضغط الثابت Constant-pressure calorimeter
- 3- مسعر المسح التفاضلي Differential scanning calorimeter
- 4- مسعر التسحيح المتماثل حراريا Isothermal titration calorimeter
- 5- مسعر الاشعة السينية X-ray microcalorimeter
- 6- مسعر الدقائق عالية الطاقة High-energy particles calorimeter

هنالك نوع آخر من المساعِر المايكروية يدعى مسعر الجريان المستمر Continuous Flow Calorimeter يتم قياس حرارة التفاعل بهذه النوع من المساعِر وذلك بالسماح لمحلولي التفاعل المتوازنين حرارياً بالمرور خلال أنبوتين من البلاتين وبعدها يتم جمع المحلولين بتجويف المزج وعندها يتم قياس التغير بدرجة الحرارة عند انتهاء التفاعل.

الشكل 4-4 يبين الرسم التخطيطي للمسعر التقليدي حيث أن المسعر محاط بوعاء خارجي مصنوع من مواد تضمن عزلاً تاماً عن المحيط الخارجي لضمان عدم تسرب الحرارة من وإلى النظام. يملأ الوعاء بالماء، لضمان أكبر عزل عن المحيط (يستخدم الماء عادة في المساعِر وذلك لأن سعته الحرارية النوعية Specific heat capacity عالية، وهذا يعني قدرة الماء على حفظ كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة، ويعني هذا أيضاً قدرة الماء على إطلاق كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة). يتم

تحريك الماء باستمرار ويتم قياس الفرق بين درجتي الحرارة قبل وبعد إجراء التفاعل بواسطة محرار مثبت داخل الماء. يتم معايرة الجهاز بإجراء تفاعل معلوم درجة الحرارة.



شكل 4-4 رسم تخطيطي للمسعر التقليدي

4-13 العلاقة ما بين ΔU و ΔH

Relationship between ΔU and ΔH

في مسعر التفجير وأنواع المسعر الأخرى يتم إجراء التفاعل عند حجم ثابت لذلك فإن قياس التغير بالطاقة الداخلية يعود إلى ΔU ، صممت بعض المسعر لإجراء التفاعل تحت ضغط ثابت عندئذ يمكن قياس ΔU .

من المعلوم أن الحصول على القيمة الثانية باستخدام المعادلة الآتية:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

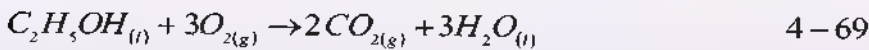
4-67

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل بالحالة السائلة أو الصلبة فإن التغير بالحجم يكون صغيراً جداً وبذلك يمكن إهمال قيمة الحد (ΔPV) وبذلك تكون ΔU مساوية إلى ΔH . إن حجم مول واحد من المادة الصلبة أو السائلة غالباً ما يساوي 1 دسم³ وأن التغير بالحجم يساوي تقريباً أقل من 0.01 دسم³ أي أنه أقل من 1% عندما يكون الضغط 1 بار والتغير بالحجم يساوي 0.01 دسم³ فإن:

$$\Delta(PV) = 100000 \text{ pa} \times 16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 1.6 \text{ J mol}^{-1} \quad 4 \quad 68$$

إن هذا التغير بالطاقة والذي يساوي 1 جول مول⁻¹ هو قليل جداً عند المقارنة بقياسات ΔH أو ΔU وهو أقل من الخطأ التجريبي Experimental Error وعليه يمكن إهماله وبذلك فإن القياس عند ضغط ثابت أو حجم ثابت لا يغير من قيمة ΔH أو ΔU .

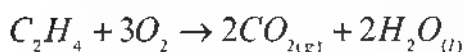
إذا كان واحداً أو جميع المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل بالحالة الغازية فإن كمية ΔH سوف تختلف كثيراً عند قيمة ΔU وذلك لأن التغير بالحجم سيكون كبيراً. على سبيل المثال فإن الاحتراق الكامل للايثانول في حالته السائلة بكمية كافية من الأوكسجين وفق المعادلة الآتية:



نجد أن قيمة ΔU تساوي -1364470 جول مول⁻¹، في حين أن قيمة ΔH تساوي -1366950 جول مول⁻¹ وبذلك نرى بأن الفرق يساوي 2880 جول مول⁻¹ وهذا الفرق كبير بحيث لا يمكن إهماله.

أمثلة الفصل الرابع

مثال 4-1: إذا علمت أن حرارة احتراق الاثيلين عند 17°م وعند ثبوت الحجم تساوي -332.19 كيلو سعرة. احسب حرارة الاحتراق تحت ضغط ثابت. افرض أن الماء المتكون في الحالة السائلة.



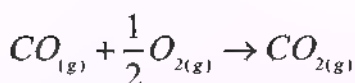
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta n = -2$$

$$\Delta H = -332.19 + (-2 \times 1.98 \times 10^{-3} \times 290.15)$$

$$\Delta H = -331 KCal$$

مثال 4-2: حرارة احتراق أول اوكسيد الكربون عند حجم ثابت وعند درجة حرارة 17°م تساوي -283.3 كيلو جول. احسب حرارة الاحتراق تحت ضغط ثابت.



$$\Delta n = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -283.3 + \left(-\frac{1}{2} \times 0.0083 \times 290.15\right)$$

$$\Delta H = -284.5 KJ$$

مثال 4-3: مقلاة يحوي باطنها على 125 غم من النحاس. احسب الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارتها من 25°م إلى 100°م إذا علمت إن الحرارة النوعية للنحاس تساوي 0.387 جول غم⁻¹ كلفن⁻¹.

$$\Delta T = 100 - 25 = 75^{\circ}C$$

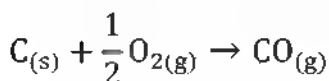
$$= 348.15 K$$

$$Q = C \times m \times \Delta T$$

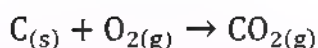
$$= 0.387 \times 125 \times 348.15$$

$$= 16841.7 J = 16.84 KJ$$

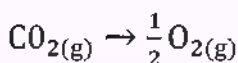
مثال 4-4: احسب انثالية احتراق الكاربون الصلب وفق المعادلة الآتية:



إذا كانت لديك المعادلات الآتية:

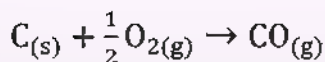


$$\Delta H = -393.5 KJ$$



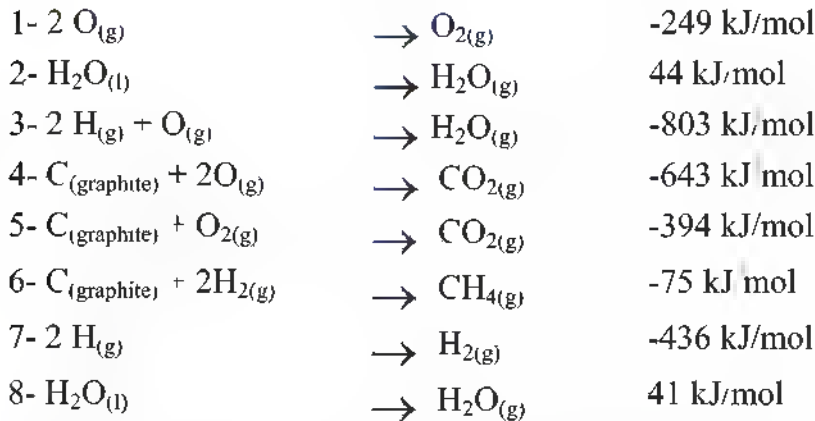
$$\Delta H = 283.0 KJ$$

عند جمع المعادلتين نحصل على المعادلة الآتية:



$$\Delta H = -110.5 KJ$$

مثال 4-5: اذا كانت لديك المعادلات الآتية:



احسب انثالبية احتراق مول واحد من غاز الميثان بكمية كافية من الاوكسجين.

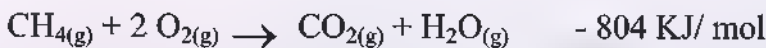
من المعلوم ان احتراق مول واحد من غاز الميثان في كمية كافية من الاوكسجين يكون حسب المعادلة الآتية:



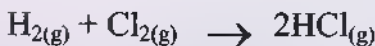
المعادلة الأخيرة يمكن الحصول عليها من الآتي:

$$2(3) + (4) - (6) - 2(7) - 2(1)$$

وبذلك نحصل على الآتي:



مثال 4-6: احسب انثالبية التفاعل الآتي:



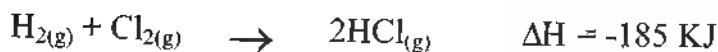
اذا اعطيت التفاعلات الآتية:



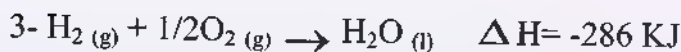
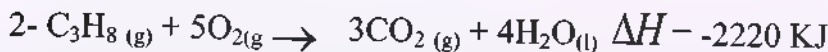
يمكن الحصول على معادلة التفاعل من الآتي:

$$(3) - 2(1) - (2) = -185 \text{ KJ}$$

وبذلك نحصل على:



مثال 4-7: جد انثالبية تكوين غاز البروبان من تفاعل الكربون مع الهيدروجين إذا كانت لديك المعادلات الكيميائية الآتية:



أولا يجب كتابة معادلة تكوين البروبان:



ثم بعدها يتم إجراء العمليات الرياضية بالمعادلات الثلاثة الموجودة في السؤال لغرض الحصول على معادلة تكون غاز البروبان من الكربون والهيدروجين.

يمكن الحصول على معادلة التفاعل من الآتي:

$$3(1) - 2 + 4(3) = -106 \text{ KJ}$$

وبذلك نحصل على:



مثال 4-8: اذيب 0.860 غم من بروميد النحاس (CuBr_2) في 100 مل من الماء، وقد لوحظ تغير درجة حرارة الماء من 23.1 م إلى 23.41 م. احسب حرارة المحلول اذا علمت ان الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 جول غم⁻¹ م⁻¹.



$$Q = (\text{mass})(\text{specific heat})(\Delta T)$$

$$Q = (100.860)(4.184)(23.41 - 23.10)$$

$$Q = (100.860)(4.184)(0.31)$$

$$Q = 130.8 \text{ J}$$

ان ازدياد درجة الحرارة بعد الاذابة يعني ان التفاعل باعث للحرارة اي ان التغير بالانتالبية يكون سالب:

$$\Delta H = \frac{-Q}{\text{mol}}$$

أي أن:

$$mol \text{ CuBr}_2 = 0.860 \times \frac{1}{223.35} = 0.00385 \text{ mol}$$

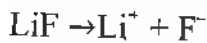
لذلك:

$$\Delta H = \frac{-(130.8)}{0.00385} = 33974 \times \frac{1}{1000} = -33.974 \text{ KJ/mol}$$

وبذلك فإن حرارة المحلول تساوي:

$$\Delta H_{\text{solu}} = -3.4 \times 10^4 \text{ J/mol or } -34 \text{ kJ/mol}$$

مثال 4-9: احسب حرارة المحلول عند اذابة 1.893 غم من فلوريد الليثيوم في 250 مل من الماء. علما بان درجة حرارة الماء تغيرت من 23.69 الى 19.59 م عند الاذابة.



نحسب عدد مولات فلوريد الليثيوم:

$$1.893 \times \frac{1}{25.94} = 0.07298 \text{ mol LiF}$$

يتم احتساب كمية الحرارة كما يأتي:

$$Q = (\text{mass solution})(\text{specific heat water})(\Delta T)$$

$$Q = (251.9)(4.184)(23.69 - 19.59)$$

$$Q = (251.9)(4.184)(4.10)$$

$$Q = 4321 \text{ J}$$

حرارة المحلول موجبة لان درجة الحرارة قلت بعد الإضافة، لذلك:

$$\Delta H = \frac{+Q}{\text{mol}} = \frac{-(4321)}{0.07298} = +59.211 \text{ J mol}^{-1} = +5.92 \times 10^4 \text{ Jmol}$$

$$= +59.21 \text{ KJ mol}^{-1}$$

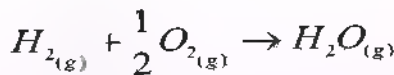
مثال 4-10: ادعى احد الصناعيين بانه قام بتصنيع نوع من الحلويات تحوي الوجبة منها على 10 سعرات حرارية. تم تحليل هذه الحلوى في احد المختبرات العلمية باستخدام مسعر تفجير سعته الحرارية 8.151 كيلو جول كلفن⁻¹. عند حرق وجبة من هذه الحلويات في مسعر التفجير ازدادت درجة حرارة المسعر بمقدار 4.937°م. هل أن الادعاء صحيح؟.

$$Q = C\Delta T$$

$$Q = 8.151 \times 4.937 = 40.24 \text{ KJ}$$

∴ الادعاء صحيح حيث ان الوجبة الواحدة من الحلوى المصنوعة فيها اقل من 10 سعرات حرارية.

مثال 4-11: اذا علمت ان طاقة الاصرة H-H و O=O و O-H تساوي 104 و 118 و 111 كيلو سعرة مول⁻¹ على التوالي. احسب حرارة التفاعل الآتي:

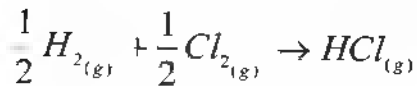


الواصر المتكسرة	الواصر المتكونة
1 (H-H) = 104 k Cal mol ⁻¹	2(O-H) = 222 k Cal mol ⁻¹
$\frac{1}{2}$ (O=O) = 59 k Cal mol ⁻¹	
163 K Cal mol ⁻¹	222 K Cal mol ⁻¹

$$\Delta H_{re} = 163 - 222 = -59 \text{ K Cal mol}^{-1}$$

∴ التفاعل باعث للحرارة واثالبيته تساوي 59 كيلو سعرة مول⁻¹.

مثال 4-12: احسب طاقة الأصرة في HCl اذا علمت ان طاقة الأصرة H-H تساوي 433 كيلو جول مول⁻¹ و Cl-Cl تساوي 242 كيلو جول مول⁻¹ اذا علمت ان حرارة تكوين غاز HCl تساوي -91 كيلو جول مول⁻¹.



الواصر المتكسرة	الواصر المتكونة
$\frac{1}{2} \cdot (H-H) = 216.5 \text{ k Cal mol}^{-1}$	$1(H-Cl) = X$
$\frac{1}{2} (Cl-Cl) = 121 \text{ k Cal mol}^{-1}$	
337.5	X

$$\Delta H = 337.5 - X$$

$$-91 = 337.5 - X$$

$$X = 337.5 + 91 = 428.5 \text{ KJ mol}^{-1}$$

الفصل الخامس

CHAPTER FIVE

القانون الثاني للترموديناميك

Second Law of Thermodynamics

الفصل الخامس

القانون الثاني للترموديناميك

Second Law of Thermodynamics

Introduction	1-5 مقدمة
Spontaneous and Non-spontaneous Processes	2-5 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية
Entropy	3-5 الانتروبي
Thermodynamics' Cycle	4-5 الدورة الترموديناميكية
Second Law of Thermodynamics	5-5 القانون الثاني للترموديناميك
The Entropy as a state Function and the Entropy of Ideal Gas	6-5 الانتروبي كدالة للحالة وانتروبي الغاز المثالي
Entropy as a Function of Pressure and Temperature	7-5 الانتروبي كدالة للضغط ودرجة الحرارة
The Carnot Cycle	8-5 الأهمية الفيزيائية والأساس الجزيئي للانتروبي 9-5 دورة كارنوت
Efficiency of Engine	10-5 الماكينة الحرارية والمضخة الحرارية 11-5 كفاءة الماكينة
Domestic Refrigerator	12-5 الثلاجة المنزلية
Heat Pumps	13-5 المضخات الحرارية
The Condition of Equilibrium	14-5 شروط الاتزان
Gibbs Energy	15-5 طاقة كيبس
Helmholtz energy	16-5 طاقة هلمهولتز
Molecular interpretation of Gibbs energy	17-5 التفسير الجزيئي لطاقة كيبس

Gibbs energies of formation	18-5 طاقات كيبس للتكوين
Gibbs energy and reversible work	19-5 طاقة كيبس والشغل الرجوعي
Maxwell relations	20-5 علاقات ماكسويل
Fugacity and Activity	21-5 الضغط الفعال والنشاطية
The Gibbs – Helmholtz equation	22-5 معادلة كيبس وهلمهولتز
Examples	أمثلة

الفصل الخامس

القانون الثاني للترموديناميك

Second Law of Thermodynamics

1-5 مقدمة: Introduction

يختص القانون الثاني للترموديناميك Second Law Of Thermodynamics بالتعامل مع العمليات الكيميائية والفيزيائية التي تحصل بصورة تلقائية Spontaneously. تسمى العمليات التلقائية بالعمليات الطبيعية Natural Processes. إن عملية انتقال الحرارة من جسم حار إلى جسم بارد يمكن أن تحصل بصورة طبيعية، ولكن عملية انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم حار لا يمكنها أن تحصل بصورة تلقائية ولو أنها لا تخل أو لا تنتهك القانون الأول للترموديناميك إذا كان القانون الأول يعالج موضوع حفظ الطاقة وتحولها من شكل إلى آخر ويفسر كذلك علاقة الشغل والحرارة فإن القانون الثاني للترموديناميك يتعلق بفهم التغيرات التي تحصل بصورة تلقائية.

2-5 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية

Spontaneous and Non-spontaneous Processes

هنالك العديد من الأمثلة عن العمليات التي لا تتناقض أو تخل بالقانون الأول للترموديناميك ولكنها لا يمكن أن تحصل بصورة طبيعية أو تلقائية ومن هذه الأمثلة:

- 1- لو تصورنا بأن هنالك كرة صلبة موجودة على حافة منحدر وتم إعاقه تدحرجها بواسطة حاجز معين كما موضحة في الشكل 1-5.



شكل 1-5 كرة صلبة على منحدر

نلاحظ بأن تدحرج الكرة سيكون تلقائياً مجرد أن نرفع الحاجز الذي يمنع تدحرجها وأنها في النهاية ستصل إلى قاع المنحدر؛ أما إذا أردنا إعادة الكرة إلى أعلى المنحدر مرة ثانية فلا يمكن لذلك أن يحصل بصورة تلقائية ويمكن أن يحصل فقط عندما نبذل شغلا يعمل على رفعها وإعادتها إلى مكانها الأصلي.

2- إذا كانت لدينا اسطوانة مقسمة على قسمين متساويين بواسطة صفيحة ذات مسام (Diaphragm) تفصل بين غازين كما موضح بالشكل 2-5، وكان ضغط الغاز على الجانب الأيسر أعلى من ضغط الغاز عن الجانب الأيمن. إذا افترضنا بأننا أزلنا الحاجز أو الصفيحة التي تفصل بين الجانبين فإننا سنحصل على تساو بالضغط Equalization of Pressure على طول الاسطوانة. إذا ما أردنا عكس العملية والعودة إلى الحصول على ضغط عال في أحد الجوانب وضغط واطئ على الجانب الآخر. فهل يمكننا عمل ذلك؟

صفيحة ذات مسام

غاز عند ضغط عال

غاز عند ضغط واطي

شكل 2-5 اسطوانة مفصولة بصفيحة ذات مسام تحتوي غازين بضغطين مختلفين

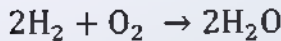
إن العملية الأولى والتي حصلنا من خلالها على تساوي الضغط على الجانبين تسمى بالعملية التلقائية Spontaneous Process أو العملية الطبيعية Natural Process أما عملية إعادة النظام إلى حالته الأولى بعد تساوي الضغط تسمى بالعملية غير التلقائية Non-spontaneous Process أو عملية غير طبيعية unnatural Process. نلاحظ أن العملية التلقائية هي عملية غير رجوعية Irreversible. إن عكس العملية أو إعادة الضغط إلى حالته الأولى (لما قبل إزالة الحاجز) يمكن إعادةتها ولكن بشرط أن يتم بذلك شكل معين لغرض الإعادة لذلك فإن مثل هذه العملية لا يمكن أن تكون تلقائية.

3- عند انتقال الحرارة من طرف قضيب حار إلى طرفه الآخر البارد إلى أن تصبح درجة الحرارة منتظمة على طرفي القضيب Equalization of Temperature، من المهم هنا أن نلاحظ عدم انعكاس هذه العملية تلقائياً حيث لا يمكن للقضيب المعدني الذي له درجة حرارة متساوية على الطرفين أن يصبح أحد طرفيه حاراً والآخر بارداً بصورة تلقائية. من جهة

أخرى يمكن لهذه العملية أن تعكس ولكن بطريقة معين وهو السماح للحرارة بأن تمر من أحد طرفي القضيب إلى ماكينة يمكنها تحويل الحرارة إلى شغل بواسطة الاحتكاك ثم يعاد تحويل الشغل إلى كمية مكافئة من الحرارة والتي بدورها تنتقل إلى الطرف الآخر بحيث يبرد الطرف الذي تم اخذ الحرارة منه ويسخن الطرف الذي تم تزويد الحرارة له، وبهذا يرجع القضيب المعدني إلى حالته الأولى ولكن العملية لم تكن تلقائية (غير طبيعية).

4- إذا عدنا للشكل 5-2 وافترضنا وجود غاز الأوكسجين على أحد أطراف الاسطوانة ووجود غاز النيتروجين على الطرف الآخر يفصلهما الحاجز المسامي، ثم قمنا بإزالة الحاجز المسامي فسيتمزج الغازان وتحصل عملية المزج هذه بصورة تلقائية. لو فكرنا بإعادة النظام إلى حالته الأولى بحيث يكون الأوكسجين على طرف والنيتروجين على الطرف الآخر وتنتهي عملية الامتزاج، إن هذه العملية سوف لن تحصل بصورة تلقائية أو طبيعية ولكننا إذا قمنا ببذل شغل على النظام لتمكنا من إعادة النظام إلى حالته الأولى. ولكن هذه العملية تتم بعملية غير تلقائية (غير طبيعية).

5- يتفاعل غازا الهيدروجين والأوكسجين لإنتاج الماء وذلك بإمرار شرارة كهربائية في مزيج من الغازين وستكون انثالية التفاعل (ΔH) سالبة أي أن التفاعل باعث للحرارة Exothermic.



5 - 1

إن عملية إعادة تكوين الهيدروجين والأوكسجين من الماء المتكون، وباستخدام الحرارة التي تم إنتاجها من التفاعل ليس بالمستحيل ولكنها تحتاج على

كمية من الشغل يتم بذله على النظام وعليه فإن التفاعل من اليسار على اليمين هو تفاعل تلقائي في حين أن التفاعل المعاكس (من اليمين إلى اليسار) هو غير تلقائي.

المهم في الأمثلة السابقة التي تم ذكرها هو أنه من الواضح وجوب فهم العوامل التي تحسب اتجاه العملية التي بواسطتها يكون التغير تلقائياً.

إن ذلك يتطلب معرفة موقع الاتزان Position of Equilibrium لأن النظام سوف لن يتحرك تلقائياً باتجاه الاتزان (بالرغم من أن ذلك قد يحصل ببطء شديد جداً كما في المثال الخامس، حيث أن وجود الهيدروجين والأكسجين بمزيج يمكن أن ينتج الماء بصورة تلقائية ولكن ببطء شديد جداً ولكننا قمنا بتعجيل العملية بإمرار الشرارة الكهربائية).

كل هذه الأشياء تم أخذها بنظر الاعتبار في القانون الثاني للترموديناميك.

3-5 الانتروبي : Entropy

الانتروبي هي المقياس النظري لكمية الطاقة التي لا يمكن أن تتحول إلى شغل ميكانيكي في النظام الترموديناميكي ويرمز لها بالحرف S، وتعرف في بعض الأحيان بأنها مقياس لعدم انتظام النظام disorder، أو هي التي تمنع العمليات إن تكون انعكاسية. تعرف الانتروبي كذلك في بعض المصادر العلمية بأنها الجزء الحاسم في الترموديناميك الحقيقي.

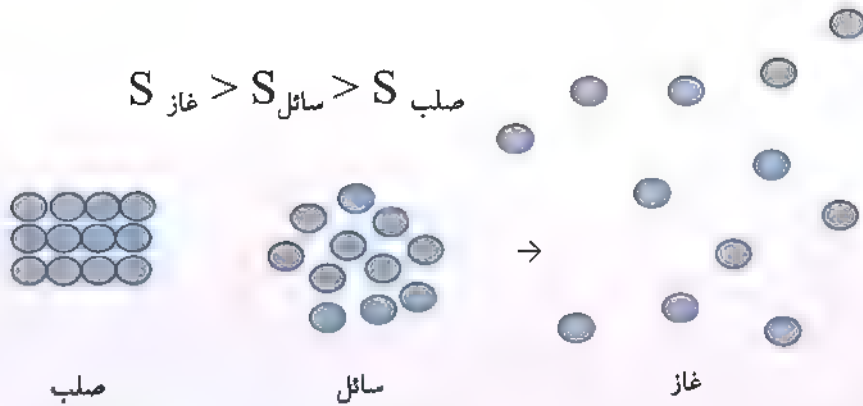
في النظام المعزول تحدد قيمة التغير بالانتروبي $\Delta S_{\text{isolated system}}$ حسب طبيعة العملية، إذا كانت تلقائية أو غير تلقائية أو كان النظام في حالة اتزان و كما يأتي:

عند التغير التلقائي $\Delta S_{\text{isolated system}} > 0$

عند التغير غير التلقائي $\Delta S_{\text{isolated system}} < 0$

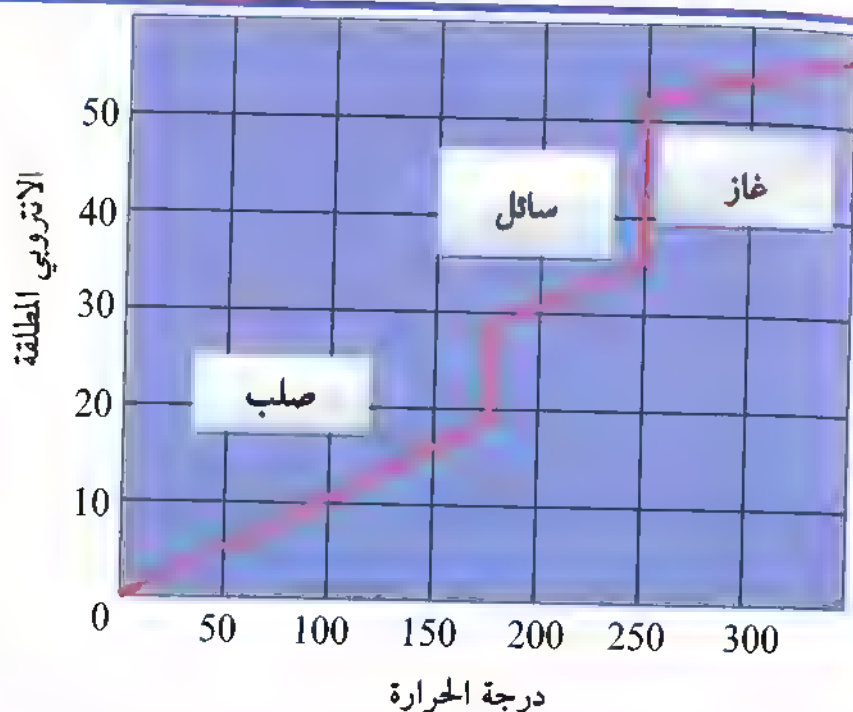
عند الاتزان $\Delta S_{\text{isolated system}} = 0$

عند مقارنة قيمة الانتروبي لمادة معينة في حالتها الغازية والسائلة والصلبة، تكون قيمة الانتروبي في الحالة الغازية كبيرة جدا عند مقارنتها مع الحالة الصلبة، ويعود ذلك الى طبيعة ترتيب دقائق المادة في كل حالة من حالاتها. الشكل 3-5 يوضح ترتيب دقائق المادة في الحالة الغازية والسائلة والصلبة.



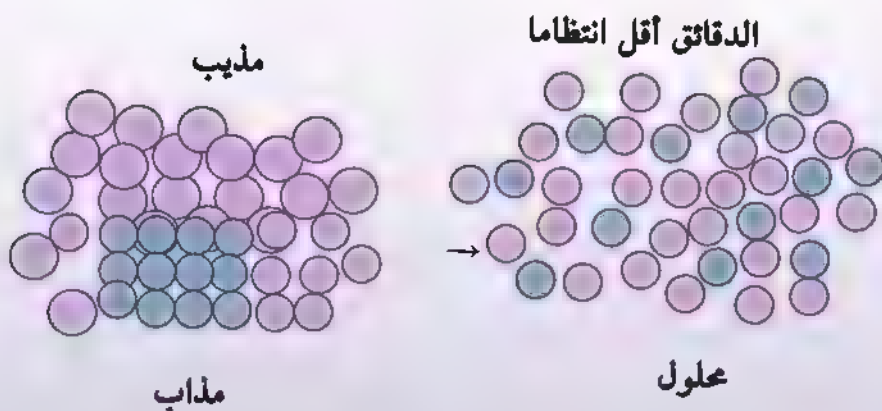
شكل 3-5 ترتيب دقائق المادة في الحالة الصلبة والسائلة والغازية

الانتروبي تزداد بزيادة درجة الحرارة، وهذا ما سيتم التطرق إليه بالتفصيل في الفقرات القادمة ان شاء الله، والشكل 4-5 يوضح الزيادة في الانتروبي المطلقة لمادة من المواد في الحالة الصلبة والسائلة والغازية وبدرجات حرارية مختلفة.



شكل 4-5 زيادة الانتروبي المطلقة مع زيادة درجة الحرارة

الشكل 5-5 يوضح بأن دقائق المادة تصبح أقل انتظاماً في المحلول، وهذا يعني حصول زيادة في الانتروبي عند إذابة المذاب في المذيب.



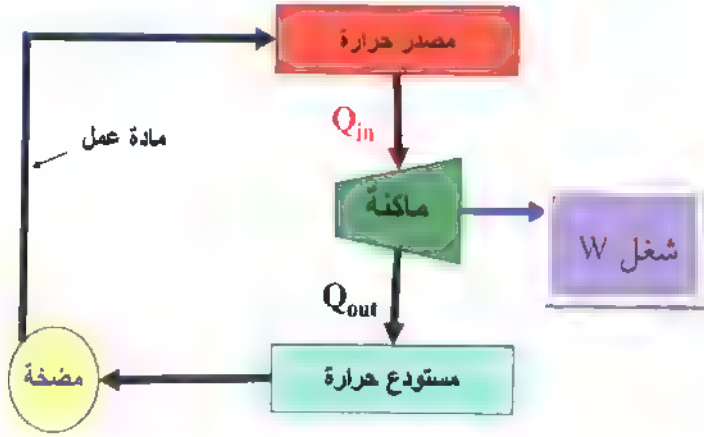
شكل 5-5 ترتيب دقائق المذاب والمذيب

4-5 الدورة الترموديناميكية : Thermodynamics' Cycle

الماكينة الحرارية Heat Engine عبارة عن آلة تأخذ الحرارة من مستودع حار وتحوله إلى شغل (لا تتحول الحرارة بصورة تامة إلى شغل)، ونقل الجزء غير المتحول من الحرارة إلى مستودع بارد، ويتم ذلك خلال دورة كاملة تسمى الدورة الترموديناميكية Thermodynamics, Cycle.

تتكون الدورة الترموديناميكية من خمسة عناصر أساسية (لاحظ الشكل 5-6):

- 1- مادة التشغيل Working Substance وتمثل الوسط الذي تنتقل الطاقة من خلاله في الدورة.
- 2- المصدر الحراري Heat Source ويمثل الجزء الذي يقوم بتجهيز الطاقة الحرارية.
- 3- المستقبل الحراري Heat Receiver ويسمى كذلك المستودع الحراري ويمثل الجزء الذي يمتص الحرارة الفائضة.
- 4- المضخة Pump وتمثل الجزء الذي يقوم بتدوير مادة التشغيل ويعمل كصمام بين الضغط الواطيء والعالي.
- 5- الماكينة Engine وتمثل آلة تقوم بتحويل الطاقة الحرارية لمادة التشغيل الى طاقة ميكانيكية مفيدة.



شكل 5-6 أساس عمل الدورة الترموديناميكية

نلاحظ من الشكل (5-6) ان الحرارة تنتقل من المستودع الحار إلى الماكينة التي تحول هذه الحرارة إلى شغل، وبما ان كمية الحرارة المتحولة إلى شغل هي اقل من الحرارة الواردة من المستودع الحار، فان الفائض ينتقل كحرارة إلى المستودع البارد. من خلال المضخة يتم إعادة مادة العمل، التي انخفضت درجة حرارتها، إلى المستودع الحار وبذلك تكتمل الدورة.

5-5 القانون الثاني للترموديناميك : Second Law of Thermodynamics

يسمى القانون الثاني للترموديناميك بقانون الانتروبي The Law of Entropy وهذا القانون اثار جدلا واسعا بين العلماء وبعد القانون الثاني للترموديناميك مفندا قويا لنظرية التطور. لا يوجد مجال في هذا الكتاب للتوسع اكثر من ذلك سوى اشارة بسيطة وهي ان نظرية التطور تدعي تطور خلق الانسان مع مرور الزمن، في حين ان القانون الثاني للترموديناميك وبحسابات رياضية دقيقة يثبت ان انتروبي الكون تميل الى الزيادة اي ان الكون يسير في اتجاه

اللاتظام. ان انتروبي الكون وحسب القانون الثاني للترموديناميك لا يمكن ان تقل، فهي اما ان تزداد، وهذا ما يحصل في العمليات غير الانعكاسية، او ان تبقى كما هي. كما في العمليات الانعكاسية. لاحظ الشكل 5-7 والذي يمثل الشكل التخطيطي للقانون الثاني للترموديناميك.



إذا كانت العملية انعكاسية (رجوعية) $S_f = S_i$

إذا كانت العملية غير انعكاسية (لا رجوعية) $S_f > S_i$

شكل 5-7 الشكل التخطيطي للقانون الثاني للترموديناميك

يعبر عن القانون الثاني للترموديناميك بعدة صيغ، ومن هذه الصيغ الآتية:

اولاً: صيغة كلاسيوس (1822-1888) Clausius Statement:

تنص صيغة كلاسيوس على الآتي:

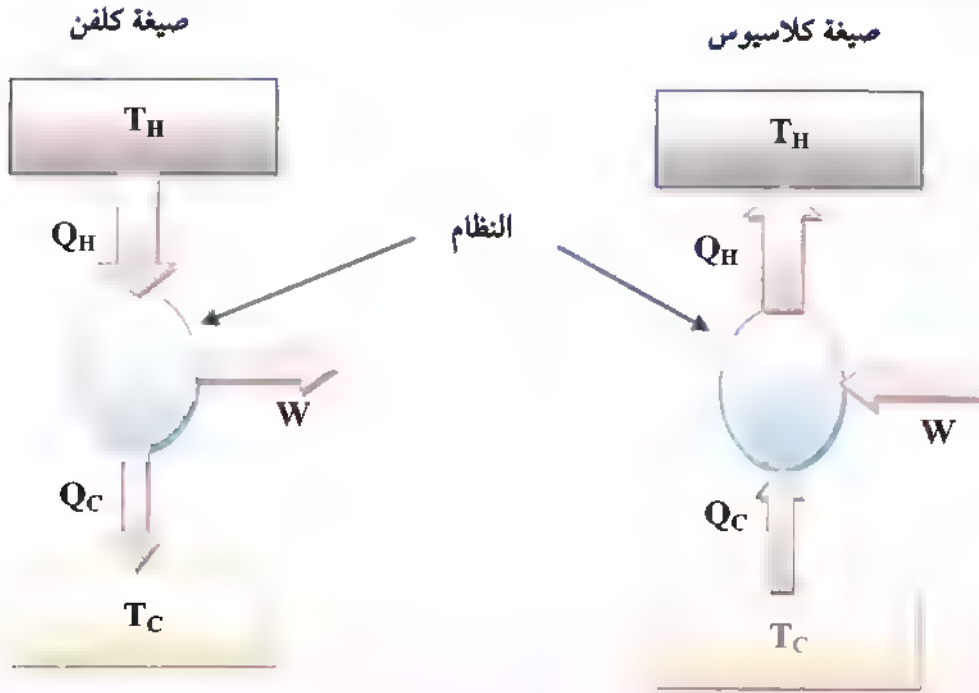
(لا يمكن في دورة ترموديناميكية نقل الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع

حار ما لم يتم بنفس الوقت تحويل كمية من الشغل إلى حرارة).

الشكل 5-8 يعبر عن صيغة كلاسيوس، حيث نلاحظ عدم امكانية نقل

الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع حار دون إدخال شغل محدد لغرض اتمام

العملية. التطبيق العملي لذلك هو الثلاجة المنزلية او أجهزة التبريد.



شكل 5-8 صيغة كلاسيوس وصيغة كلفن للقانون الثاني للترموديناميك

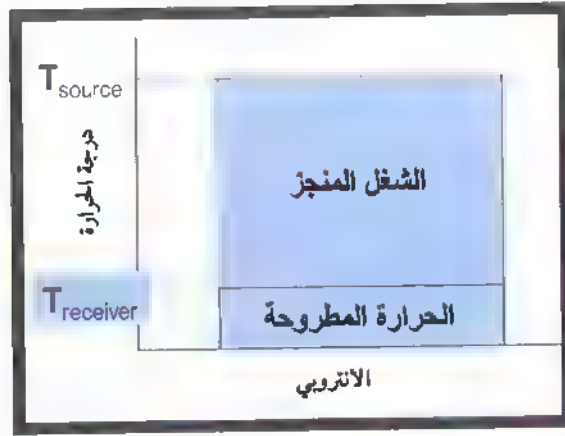
ثانيا: صيغة اللورد كلفن (1907-1824) Lord Kelvin Statement

تنص صيغة لورد كلفن على الآتي:

(في الدورة الترموديناميكية لا يمكن ان تنتقل الحرارة من المستودع الحار وتتحول إلى شغل بدون ان يتم تحويل جزء من الحرارة الى مستودع بارد).

جاءت هذه الصيغة، كذلك، استنادا إلى التجربة. لكي تحول ماكينة ما الحرارة بصورة مستمرة إلى شغل بدون احداث تغيرات في أجزاء النظام الأخرى، يجب في هذه الحالة أخذ الحرارة من مصدر له درجة حرارة عالية بحيث تحول قسما من تلك الحرارة إلى شغل مكافئ والقسمة الثاني ينقل إلى حوض

درجة حرارته أوطأ، لاحظ الشكل 5-8. الشكل 5-9 يوضح كمية الحرارة المطروحة إلى المستودع البارد وهي الحرارة التي لم تتحول إلى شغل.



شكل 5-9 كمية الحرارة المطروحة في الدورة الترموديناميكية

يسمى جزء الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة العالية والمحول إلى الشغل المكافئ، كفاية الماكينة (Efficiency) علما بأنه ليست هناك ماكينة صنعت لحد الآن لها كفاءة تامة (100%) وهذا التعبير يعد احد تعاريف قانون الترموديناميك الثاني وسيتم التطرق اليه فيما بعد.

استنادا إلى ما جاء بالفقرة 3 من 2-5 من أن الحرارة تنتقل من طرف القضيب المعدني الحار إلى طرفه البارد تلقائيا إلى أن تصبح درجة حرارة القضيب منتظمة، فإن الاستنتاج العام الذي يستنتج بهذا الخصوص من أن العملية التلقائية لا يمكن أن تكون عملية رجوعية، لذا يمكن تطبيق الاستنتاج لعمليات فيزيائية تلقائية أخرى مثل تمدد الغاز من وعاء عالي الضغط إلى آخر واطىء الضغط وانتشار الغاز بغاز آخر وتنافذ المحلول المركز في الماء وتحويل الطاقة الكهربائية إلى حرارة وإنتاج الحرارة بواسطة الاحتكاك وهكذا.

يجب تطبيق الاستنتاجات أيضا على العمليات التلقائية الكيميائية، فمثلا

الذوبان التلقائي لقطعة صغيرة من فلز الخارصين في محلول كبريتات النحاس بموجب المعادلة الآتية محررة كمية معروفة من الحرارة:



ويمكن عكس هذا التفاعل بإمرار تيار كهربائي بين فلز النحاس المتكون ومحلول كبريتات الخارصين وبذلك يعاد توليد فلز الخارصين وكبريتات النحاس، ولكي تعكس العملية بصورة تامة، يجب تحويل الحرارة التي تحررت في التفاعل الأصلي بصورة تامة إلى طاقة كهربائية.

يمكن القول بأن جميع العمليات الطبيعية أو التلقائية، أي العمليات التي تحدث بدون تأثير خارجي، هي عمليات غير رجوعية بسلوكها الترموديناميكي ويعد هذا أيضاً واحداً تعاريف قانون الترموديناميك الثاني.

إن العملية التلقائية هي التي تحدث بمعدل محدود أو متناهي الصغر لذلك يتوقع بأنها عملية غير رجوعية طالما تحدث التغيرات الرجوعية الترموديناميكية بصورة بطيئة ومتناهية الصغر. التغير بالانتروبي كما في المعادلة الآتية:

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad 5-3$$

يعتمد الحد الرياضي على الحالة الابتدائية (A) والحالة النهائية (B) للنظام ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام إلى الوصول إلى الحالة (B) ولذلك يمكن كتابة المعادلة 3-5 على النحو الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{عكس}} \quad 5-4$$

يعد التغير في الانتروبي قياس فقدان سعة النظام لانجاز شغل معين، فإذا كان التغير بالانتروبي عالياً فإن فقدان سعة النظام لانجاز شغل يكون عالياً. تمثل المعادلة 3-5 التعريف الرياضي لقانون الترموديناميك الثاني. تقدر وحدة

الانتروبي بوحدة الحرارة مقسومة على وحدة درجة الحرارة، أي وحدة الطاقة مقسومة على وحدة درجة الحرارة، بمعنى آخر جول درجة مطلقة¹ أو سعره درجة مطلقة¹.

ثالثاً: صيغة بولتزمان (1844-1906) Boltzman Statement

تنص صيغة بولتزمان على:

(في العملية الاديباتيكية لنظام معين، لا يمكن ان تقل الانتروبي. لذلك فان مستوى عال من الترتيب غير محتمل).

الصيغة التي جاء بها بولتزمان لا تختلف عن الصيغ المذكورة سابقا، حيث انها تؤكد كذلك على ان هنالك زيادة في انتروبي النظام وهو مقياس لعدم انتظام النظام.

رابعاً: صيغة سيرز وزمانسكي: Sears and Zemansky

تنص هذه الصيغة على:

(من المستحيل ان يتم تحويل 100% من الحرارة الى شغل ميكانيكي).
ان صيغة سيرز وزمانسكي تم التطرق اليها ضمناً في الصيغ السابقة والتي توضح عدم امكانية تحويل الحرارة بصورة تامة الى شغل ميكانيكي.

5-6 الانتروبي كدالة للحالة و الانتروبي الغاز المثالي

The Entropy as a state Function and the Entropy of Ideal Gas

استناداً إلى قانون الترموديناميك الأول وعند ثبوت درجة الحرارة فإن:

$$dU = \delta Q + \delta w_{\text{مح}} \quad 5-5$$

$$\delta w = dU_{\text{مح}} - \delta Q \quad 5-6$$

عند إدخال المعادلة 3-5 بالمعادلة 5-6 ينتج الآتي:

$$\delta w_{\text{عمر}} = (dU + Tds) \quad 5-7$$

بما أن (q) تفاضلي غير تام Inexact differential، ولكن عند تقسيمها على درجة الحرارة يصبح المقدار تفاضلا تاما Exact differential لذلك تعد الانتروبي دالة من دوال الحالة. والآن يمكن كتابة تعبير رياضي موحد لقانوني الثرموديناميك الأول والثاني وكالاتي:

$$dU = \delta Q + \delta w \quad \text{القانون الأول}$$

$$\delta Q = Tds \quad \text{القانون الثاني}$$

$$dU = Tds - PdV \quad \text{القانون الموحد} \quad 5-8$$

تطبق المعادلة 5-8 أو القانون الموحد على الأنظمة التي تنجز شغلا من نوع (PV) فقط.

إذا كانت (U) دالة لكل من (S) و (V)، أي:

$$U(S, V)$$

فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad 5-9$$

وعند مقارنة المعادلتين 5-8 و 5-9، يمكن استنتاج ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad 5-10$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad 5-11$$

إن المعادلتين 10-5 و 11-5 تعطي تفسيراً للمتغيرات المركزة أو المكثفة وهما الضغط (P) ودرجة الحرارة (T) بدلالة المتغيرات الشاملة أو الممتدة للنظام وهي الطاقة (U) والانتروبي (S) والحجم (V).

مول واحد من الغاز المثالي ($PV = RT$) واستناداً إلى قانون الترموديناميك الأول والثاني وإذا كان النظام ينجز شغل (PV) فقط يمكن دمج المعادلات الآتية وكالاتي:

$$dU = dQ - PdV \quad 5-12$$

$$dQ = dU - RT \frac{dV}{V} \quad \text{القانون الأول}$$

$$\frac{dq}{T} = dS \quad \text{القانون الثاني}$$

ونحن نعلم بأن:

$$dU = C_v dT \quad 5-13$$

وبتعويض المعادلة 13-5 بمعادلة القانون الأول ثم قسمة المعادلة الناتجة على (T) ينتج الآتي:

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad 5-14$$

والآن تعوض معادلة القانون الثاني بالمعادلة 5-14 لنحصل على:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad 5-15$$

تكامل المعادلة 5-15 بين الحالة الابتدائية للنظام (A) والحالة النهائية (B) يؤدي إلى المعادلة المتكاملة 5-16:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-16$$

تؤيد المعادلة 5-16 بأن الكمية دجومي $\left(\frac{dQ}{T}\right)$ تفاضل مضبوط

أو تام والانتروبي دالة من دوال الحالة. وبما أن المعادلتين $P_A V_A = RT_A$ و $RT_B = P_B V_B$ تصف الحالتين الابتدائية والنهائية لغاز المثالي فإن:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B P_A}{T_A P_B} \quad 5-17$$

وبتعويض هذه المعادلة بالمعادلة 5-16 ينتج الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-18$$

ولمول واحد من الغاز المثالي:

$$C_p = C_v + R$$

أو

$$C_v = C_p - R$$

تصبح المعادلة 5-18 على النحو الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-19$$

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-20$$

هناك ثلاث حالات خاصة وهي:

أ- ليس هنالك تغير في العملية بثبوت درجة الحرارة، لذلك $T_A = T_B$ ونتيجة لذلك تبسط المعادلتين 5-16 و 5-20 كما يأتي:

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-21$$

$$\Delta S_T = -R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-22$$

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_B}{V_A} = -R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-23$$

تعني (ΔS_T) أن التغير بالانتروبي يتم بثبوت درجة الحرارة.

إذا كان (V_B) اكبر من (V_A) (أي في عملية التمدد) تكون قيمة (ΔS) موجبة ولذلك يصاحب تمدد الغاز المثالي بثبوت درجة الحرارة زيادة بالانتروبي الغاز وبالتشابه يصاحب الانضغاط بثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي نقصانا بالانتروبي.

ب- في العمليات الايزوبارية (العمليات التي تحصل عند ضغط ثابت) يصبح $P_B = P_A$ وعندئذ تختزل المعادلة 5-20 إلى الآتي:

$$\Delta S_P = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad 5-24$$

تبين المعادلة 5-24 أن زيادة درجة الحرارة بثبوت الضغط يصاحبها زيادة في انتروبي الغاز المثالي.

ج- في العمليات الايزوكورية Isochoric (العمليات التي تحصل عند حجم ثابت) تختزل المعادلة 5-18 إلى ما يأتي:

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} \quad 5-25$$

تبين المعادلة 5-25 أن زيادة درجة الحرارة بثبوت الحجم يصاحبها زيادة في انتروبي الغاز المثالي.

الجدول 5-1 يوضح قيم التغير بالانتروبي في العمليات الترموديناميكية المختلفة.

جدول 5-1 قيم الانتروبي في العمليات الترموديناميكية

العملية	التغير بالحرارة	التغير بالانتروبي
ايزوثيرمية	$dQ_{rev} = nRT \frac{dV}{V}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$
ايزوكورية	$dQ_{rev} = nC_v dT$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$
ايزوبارية	$dQ_{rev} = nC_p dT$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

7-5 الانتروبي كدالة للضغط ودرجة الحرارة

Entropy as a Function of Pressure and Temperature

أ- الضغط : Pressure

لقد تم توا اشتقاق العلاقة بين التغير في الانتروبي والضغط بموجب المعادلة 22-5 وإذ عرفت (S^0) بأنها الانتروبي لمول واحد من الغاز المثالي عند ضغط جو واحد ودرجة حرارة معينة، تأخذ المعادلة 22-5 الهيئة الآتية:

$$S - S^0 = -R \ln \frac{P}{P_1} \quad 5-26$$

$$S - S^0 = -R \ln P \quad 5-27$$

وهذا يعني بأنه عند ازدياد الضغط يقل انتروبي الغاز.

ب- درجة الحرارة : Temperature

بالعودة إلى المعادلة 24-5:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad 5-28$$

فإذا عوض عن (S_A) بـ (S_0) التي تمثل انتروبي المادة عند الصفر المطلق و(S_B) بـ (S_T) التي تمثل انتروبي المادة عند درجة الحرارة (T)، عندئذ يمكن كتابة المعادلة 28-5 على النحو الآتي:

$$S_{(T)} - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad 5-29$$

وكذلك يمكن كتابتها على الشكل الآتي:

$$S(T) - S_0 = \int_0^T C_p \ln \frac{T}{0} \quad 5-30$$

يمكن تكامل المعادلة 5-29 إذا كانت (C_p) دالة لدرجة الحرارة. إن قياسات الانتروبي عند الصفر المطلق لبلورة المادة الصلبة التامة يمثل موضوع قانون الترموديناميك الثالث كما سنرى في الفصل السادس إن شاء الله.

8-5 الأهمية الفيزيائية والأساس الجزيئي للانتروبي

إن للانتروبي علاقة مع درجة انتظام (ترتيب) النظام ومن ثم مع انتظام الجزيئات وعشوائيتها، ويعد الانتروبي قياساً لانتظام النظام. إن الزيادة في الانتروبي نتيجة تغير معين في نظام معزول تعني الزيادة في عدم انتظامه، وعشوائية جزيئاته، والنقصان فيها يعني انتظام جزيئات ذلك النظام.

لو فرضنا بأن هناك (M) من جزيئات غاز تحتل نصف وعاء (الحالة أ في الشكل 5-3) وسمح لها بأن تتسرب أو تنتشر لتشغل الوعاء بكامله بحيث تكون الجزيئات في النهاية موزعة بانتظام في الوعاء (الحالة ب في الشكل 5-10).



شكل 5-10 تمدد الغاز

إن احتمالية وجود الجزيئات في حالة (أ) تتمثل بالمقدار ($\frac{1}{2}$) وهذه هي الفرصة السانحة نفسها للجزيئات (M) بأن تكون جميعها بأحد النصفين والتي

تتوزع بينهما بصورة عشوائية عندئذ يمكن كتابة الاحتمالية النسبية للحالة (أ) نسبة إلى الحالة (ب) كالآتي:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \left(\frac{1}{2}\right)^M \quad 5-31$$

تمثل (ρ) احتمالية النظام. ولو وضع بدلا من $\left(\frac{1}{2}\right)$ في المعادلة 5-31 قيمة تحكمية مثل (V_A/V_B) عندئذ تصبح المعادلة على النحو الآتي:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^M \quad 5-32$$

$$\ln \frac{\rho_A}{\rho_B} = M \ln \left(\frac{V_A}{V_B}\right) \quad 5-33$$

توجه النظام من الحالة (A) إلى الحالة (B) معناه التوجه من حالة الاحتمالية الواطئة إلى الاحتمالية العالية، وبمعنى آخر حالة المعادلة 5-21:

$$S_B - S_A = R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-21$$

لمول واحد من الغاز عندئذ يمكن كتابة المعادلتين 5-21 و 5-22 على النحو الآتي:

$$\frac{1}{N_A} \ln \frac{\rho_B}{\rho_A} = \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-34$$

$$\frac{1}{R} -(S_B - S_A) = \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-35$$

وبتساوي المعادلتين يحصل الآتي:

$$\frac{1}{R} (S_B - S_A) = \frac{1}{N_A} \ln \frac{\rho_B}{\rho_A} \quad 5-36$$

$$(S_B - S_A) = \frac{R_B}{N_A} \ln \frac{\rho_B}{\rho_A} \quad 5-37$$

وبما أن $K = R/N_A$ حيث أن K هو ثابت بولتزمان لذلك فإن انطروبي النظام لأية حالة خاصة يتناسب مع $(\ln W)$ و $W = \frac{\rho_B}{\rho_A}$ تمثل هذه احتمالية النظام لذا يمكن كتابة المعادلة 5-38 كالآتي:

$$S = K \ln W \quad 5-38$$

تمثل (W) احتمالية النظام أو عدد الحالات المجهرية (Microstates) وتدعى أيضا بعدد الطبائع للنظام Complexions.

تعرف عدد الحالات المجهرية للنظام:

((عدد الطرق التي تستطيع بها الحالة أن تشكل وذلك بتسمية المواقع والسرع للذرات التي تولفها)).

لقد عرف العالم فيمان الاحتمالية (W) على النحو الآتي:

((عدد الطرق التي يمكن أن تولف بداخل النظام إذا بقى خارج النظام على وضعه)).

لنظام له (10^3) من الجزيئات تكون قيمة (W) كبيرة جدا وتتراوح بمحدود (10^{23}) .

إن الموضوع الذي يعالج حسابات (W) يعد من الفروع المهمة في الكيمياء الفيزيائية ويدعى الميكانيك الإحصائي (Statistical Thermodynamics). وسيتم التطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل في الفصل الرابع عشر إن شاء الله.

يعد الفرق بالانتروبي للأنظمة الميكانيكية البسيطة بين حالتين غير مهم عادة. فمثلاً إذا رمى جسم من مسافة باتجاه صندوقين أحدهما حجمه ضعف الآخر، تكون احتمالية سقوط الجسم في الصندوق الكبير ضعف احتمالية سقوطه في الصندوق الصغير، عندئذ تكون قيمة (ΔS) كالآتي:

$$\Delta S = R \ln 2 \quad 5 - 39$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} \times 2.303 \times 0.301$$

$$= 1 \times 10^{-23} \text{ جول كلفن}^{-1}$$

إن هذه القيمة التي تمثل فرق الانتروبي تعد قليلة جداً ويمكن إهمالها بدون التأثير على دقة الحسابات بمثل هذه الأنظمة. ولهذا السبب تستخدم الطاقة لتعيين موقع الموازنة في الأنظمة الميكانيكية بينما كون الفرق بالانتروبي بين حالتين لمول واحد من الغاز عندما يكون الغاز في الحالة الأولى بحجم ضعف الحجم في الحالة الثانية مهما ولا يمكن إهماله وكما يأتي:

$$S = R \ln 2$$

$$= 8.314 \times 2.303 \times 0.301$$

$$= 5.8 \text{ جول كلفن}^{-1}$$

9-3 دورة كارنوت The Carnot Cycle

تعد الخطوة التي قام بها العالم الفرنسي الشاب سادي كارنوت Sadi Carnot عام 1825 (1796-1832) من أهم الخطوات باتجاه القانون الثاني للترموديناميك حيث قام بتفسير آلية عمل الماكينة البخارية التي تم تصميمها من قبل المهندس الاسكتلندي جيمس واط James Watt (1736-1819).

إن أول ظهور للماكينة البخارية كان باسطوانة واحدة مع مكبس حيث يقوم البخار المتولد عند دخوله الاسطوانة بتحريك المكبس باتجاه الخارج وبعد أن يتم تبريد الاسطوانة يتحرك المكبس بالاتجاه المعاكس (إلى الداخل).

هنالك فقدان كبير بالحرارة يمثل هذا النوع من الماكائن حيث لم تتعد كفاية هذا النوع من الماكائن 1٪. إن الابتكار العظيم للعالم واط هو استخدام اسطوانتين مربوطتين مع بعضهما حيث تكون أحدهما بدرجة حرارة البخار وتبقى الأخرى باردة، وبهذه الطريقة تم زيادة كفاية الماكينة إلى حوالي 18٪ وبعد مدة قليلة تم تطوير ابتكار آخر للماكينة بحيث وصلت كفايتها إلى 19٪.

لقد كانت مساهمة كارنوت النظرية كبيرة جداً حيث أوضح بأن الشغل المنجز من قبل الماكينة يعتمد على انتقال الحرارة من درجة حرارة عالية (T_h) إلى درجة حرارة واطئة (T_c). ثم التعبير عن نوع مثالي للماكينة حيث يتم استخدام رجوعية تامة وبذلك تكون كفاية الماكينة في حالتها العظمى عندما تعمل بين درجتين حراريتين مختلفتين.

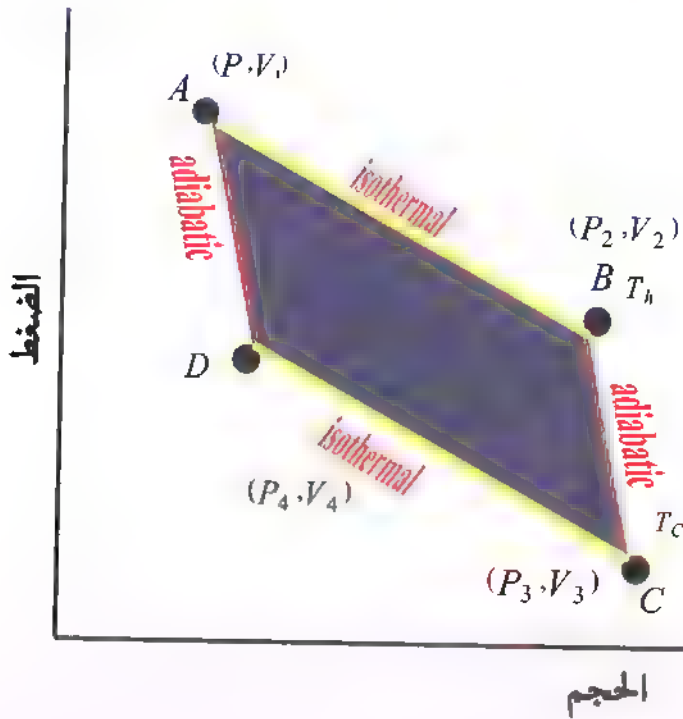
إذا افترضنا أن مول واحد من غاز مثالي داخل اسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي P_1 وحجم ابتدائي V_1 ودرجة حرارة ابتدائية T_h . الشكل 11-5 يمثل رسم الضغط مقابل الحجم لدورة كارنوت حيث تجري أربعة عمليات رجوعية بالنظام.

يجري التحول من الحالة A إلى الحالة B عبر عملية تمدد للغاز بتماثل حراري Isothermal Expansion حيث يتم تغيير الضغط والحجم إلى P_2 و V_2 على التوالي مع بقاء درجة الحرارة ثابتة (T_h)، حيث يمكننا أن نتخيل بأن الاسطوانة مغمورة بسائل درجة حرارته تساوي T_h .

الخطوة الثانية تتضمن حصول تمدد اديباتيكي (دون انتقال حرارة من وإلى النظام) ويمكن لهذه العملية أن تحصل بإحاطة الاسطوانة بمواد عازلة. بما أن الغاز سينجز شغلاً خلال عملية التمدد ولا يوجد هنالك تغيير بدرجة الحرارة، لذلك فإن درجة الحرارة يجب أن تنخفض إلى T_c ويتغير الضغط والحجم إلى P_3 و V_3 على التوالي.

في الخطوة الثالثة يتم انضغاط الغاز بعملية التماثل الحراري Isothermal Compression وعند درجة الحرارة T_c ليصبح الضغط والحجم P_4 و V_4 على التوالي.

إن انجاز شغل على النظام وعدم السماح بتغيير في كمية الحرارة سوف يحصل بارتفاع درجة الحرارة من T_c إلى T_h ويعود الضغط والحجم إلى حالتهم الأولى P_1 و V_1 على التوالي وهذا هو ما يحصل بالخطوة الرابعة.



شكل 5-11 مخطط دورة كارنوت

سيتم شرح العمليات التي تحصل في الخطوات الأربعة من دورة كارنوت بالتفصيل والجدول 5-2 يوضح العمليات والتغيرات الحاصلة بها.



شكل 5-12 تمثيل دورة كارنوت

جدول 5-2: قيم ΔU و Q و W للخطوات الأربعة

بدورة كارنوت لمول واحد من غاز مثالي

الخطوة	ΔU	Q_{rev}	W_{rev}
$A \rightarrow B$	0	$RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$	$RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$
$B \rightarrow C$	$C_v (T_c - T_h)$	0	$-C_v (T_h - T_c)$
$C \rightarrow D$	0	$-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$	$-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$
$D \rightarrow A$	$-C_v (T_h - T_c)$	0	$C_v (T_h - T_c)$
الكلية	0	$R (T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R (T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$

1- الخطوة الأولى: $(A \rightarrow B)$

وهي خطوة تمدد الغاز بعملية رجوعية وبتمائل حراري (إيزوثيرمي) Reversible Isothermal Expansion عند درجة حرارة T_h وعلى فإن التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر.

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = 0 \quad 5-40$$

$$W_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5-41$$

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية (قانون حفظ الطاقة):

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} \quad 5-42$$

وعليه فإن:

$$Q_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5-43$$

2- الخطوة الثانية: (B → C)

تتضمن هذه الخطوة عملية تمدد رجوعي اديباتيكي Reversible Adiabatic Expansion. يتضمن حصول العملية اديباتيكية.

بما أن العملية اديباتيكية فإن:

$$Q_{B \rightarrow A} = 0 \quad 5-44$$

لقد أوضحنا في الفصل الثاني أنه بالعمليات اديباتيكية يكون التغير بالطاقة الداخلية لمول واحد من الغاز وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta U = C_v (T_c - T_h) \quad 5-45$$

لذلك فإن التغير بالطاقة الداخلية بالخطوة (B → C) ستكون كما يأتي:

$$W_{(B \rightarrow C)} = -C_v (T_c - T_h) \quad 5-46$$

3- الخطوة الثالثة: (C → D)

وتتضمن هذه الخطوة وضع الاسطوانة في حمام حراري درجة حرارته T_c وضغط الغاز رجوعيا حتى يصبح حجمه V_4 وضغطه P_4 .

بما أن العملية هي عملية تماثل حراري ايزوثيرمية فإن:

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0 \quad 5-47$$

والشغل المنجز على النظام يساوي:

$$W_{C \rightarrow D} = -RT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \quad 5-48$$

إن قيمة الشغل موجبة وذلك لأن $V_3 > V_4$.
حسب القانون الأول للترموديناميك فإن:

$$Q_{C \rightarrow D} = RT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \quad 5-49$$

4- الخطوة الرابعة: $(D \rightarrow A)$:

يتم ضغط الغاز رجوعياً وبعملية اديباتيكية لذلك فإن قيم Q ستكون صفر:

$$Q_{D \rightarrow A} = 0 \quad 5-50$$

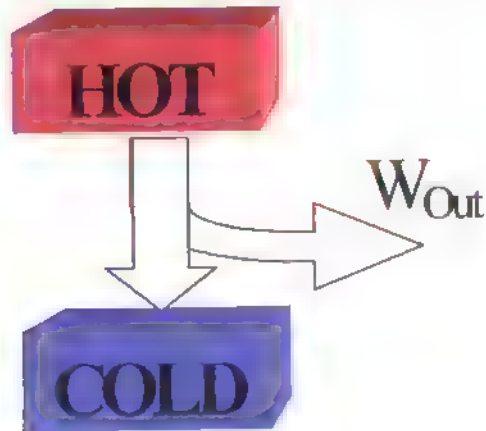
$$\Delta U_{(D \rightarrow A)} = -C_v (T_h - T_c) \quad 5-51$$

وبتطبيق القانون الأول للترموديناميك:

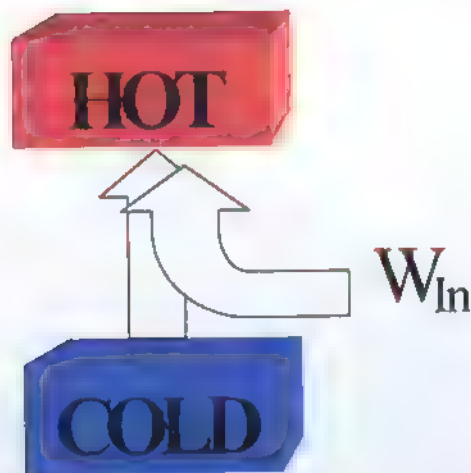
$$W_{(D \rightarrow A)} = C_v (T_h - T_c) \quad 5-52$$

10-5 الماكينة الحرارية والمضخة الحرارية

الشكل 5-13 والشكل 5-14 يوضحان الفرق ما بين الماكينة الحرارية Thermal Engine والمضخة الحرارية Thermal Pump الماكينة الحرارية تنتج شغلا من انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد. والمضخة الحرارية هي ماكينة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد الى جسم حار بعد أن يتم بذل شغل عليها



شكل 5-13 ماكينة حرارية



شكل 5-14 مضخة

11-5 كفاءة الماكنة Efficiency of Engine

تعرف كفاءة الماكنة حسب المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{\text{الشغل المنجز}}{\text{الطاقة الممتصة}} = \frac{W}{Q_{h_1}} \quad 5-53$$

حيث تمثل ε كفاءة الماكنة.

نرى من المعادلة 5-52 بأنه كلما كان الشغل المنجز من قبل النظام اكبر بالنسبة للحرارة المنجزة له من قبل الخزان الحار (Hot Reservoir) كلما كانت الكفاءة عالية بالنسبة للماكنة.

بإمكاننا أن نحسب كفاءة المكائن وذلك باستخدام التحولات الحرارية فقط وبذلك يحسب الشغل المنجز من قبل الماكنة بحساب الفرق بين الحرارة المجهزة للنظام بواسطة الخزان الحار والحرارة العائدة للخزان البارد:

$$\varepsilon = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \quad 5-54$$

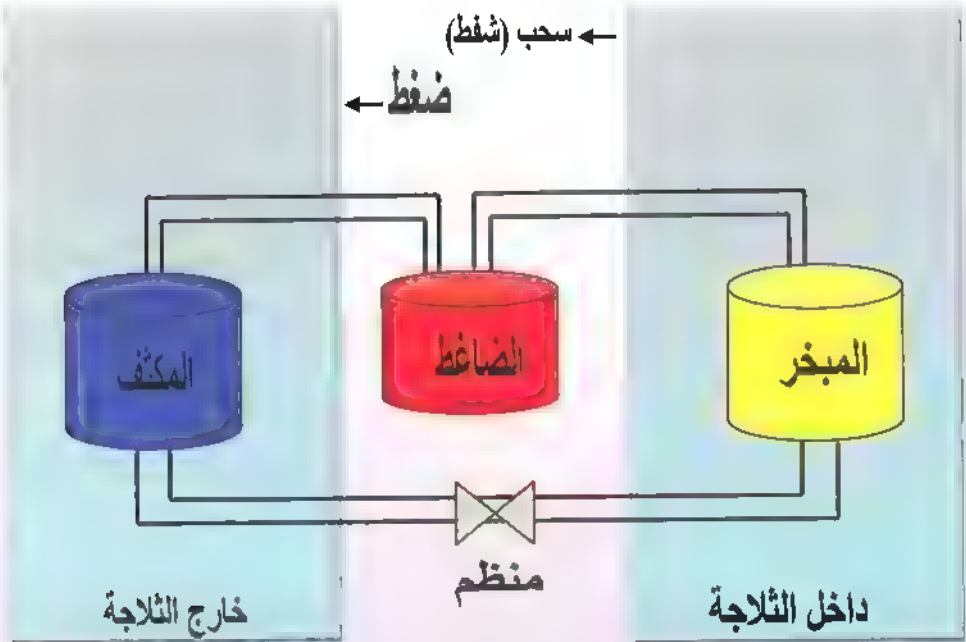
القانون الثاني للترموديناميك يفرض بأن كل المكائن رجوعية لها نفس الكفاءة بغض النظر عن تركيبها أو بنيتها.

كفاءة ماكنة كارنوت تحسب وفق المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad 5-55$$

12-5 الثلاجة المنزلية Domestic Refrigerator

تعمل الثلاجة المنزلية على المحافظة على حفظ المواد الغذائية بدرجات حرارية واطئة حيث يكون داخل الثلاجة بارداً في حين يتم طرد الحرارة إلى خارج الثلاجة وهذا ما يفسر ارتفاع درجة حرارة الغرفة التي توضع بها الثلاجة. يوضح الشكل 5-15 فكرة الثلاجة المنزلية من خلال دورة ترموديناميكية



شكل 5-15 شكل تخطيطي لعمل الثلاجة المنزلية

لغاز الفريون حيث يكون الغاز في حالته السائلة موجوداً في خزان السائل Liquid Storage وعند تشغيل الثلاجة فإن الضاغط Compressor يقوم بانجاز

شغل على الغاز لدفعة من خلال الصمام الخائق Throttling Valve والذي يحول السائل إلى رذاذ ليساعد على تبخيره عندما يصل إلى المبخر Evaporator وبذلك يكتسب رذاذ غاز الفريون حرارة قدرها Q من المستودع البارد (داخل الثلاجة). يقوم بعدها الضاغط بضغط الغاز ونقله إلى المكثف Condenser حيث يتكثف غاز الفريون على سطح المكثف ويطرد حرارته Q_c إلى المستودع الحار (خارج الثلاجة) ويتحول الغاز إلى سائل حيث يعود السائل إلى مستودع السائل ليتم تكرار العملية وبنفس الدورة.

إن دورة الثلاجة المنزلية هو عكس دورة الماكينة الحرارية وعليه لا يمكننا حساب كفاءة الماكينة الحرارية (كما أوضحنا سابقاً). هنا نعرف كمية فيزيائية جديدة وهي معامل الانجاز Performance Factor وهو يساوي كمية الحرارة الممتصة من قبل المستودع البارد مقسومة على الشغل المنجز على الثلاجة:

$$\text{معامل الإنجاز} = \frac{Q_c}{W} \quad 5-56$$

$$\text{معامل الإنجاز} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_n} \quad 5-57$$

إذ أن الثلاجة تعمل بصورة رجوعية وأن المكثف يكون عند 20م والمبخر عند درجة حرارة صفر درجة مئوية، وهذا يعني بأنه لدينا ماكينة كارنوت تعمل بصورة رجوعية وأن نسبة درجة الحرارة تساوي $\frac{293.15}{273.15}$ وهي نسبة درجة

الحرارة المتحررة عند درجة الحرارة العالية إلى درجة الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة الواطئة:

$$\frac{293.15}{273.15} = -\frac{Q_h}{Q_c} \quad 5-58$$

إذا افترضنا بأن المبخر يزيل 1000 جول من داخل الثلاجة عند 273.15 كلفن فإن كمية الحرارة ($-Q_h$) المطروحة بواسطة المكثف إلى المحيط الخارجي عند 293.15 كلفن تساوي:

$$-Q_h = \frac{293.15}{273.15} \times 1000 = 1073.2J \quad 5-59$$

إن الفرق هو 73.2 جول وهو الشغل المبذول من قبل الضاغط.

$$\frac{1000}{73.2} = 13.7 \text{ وهو الانجاز للثلاجة}$$

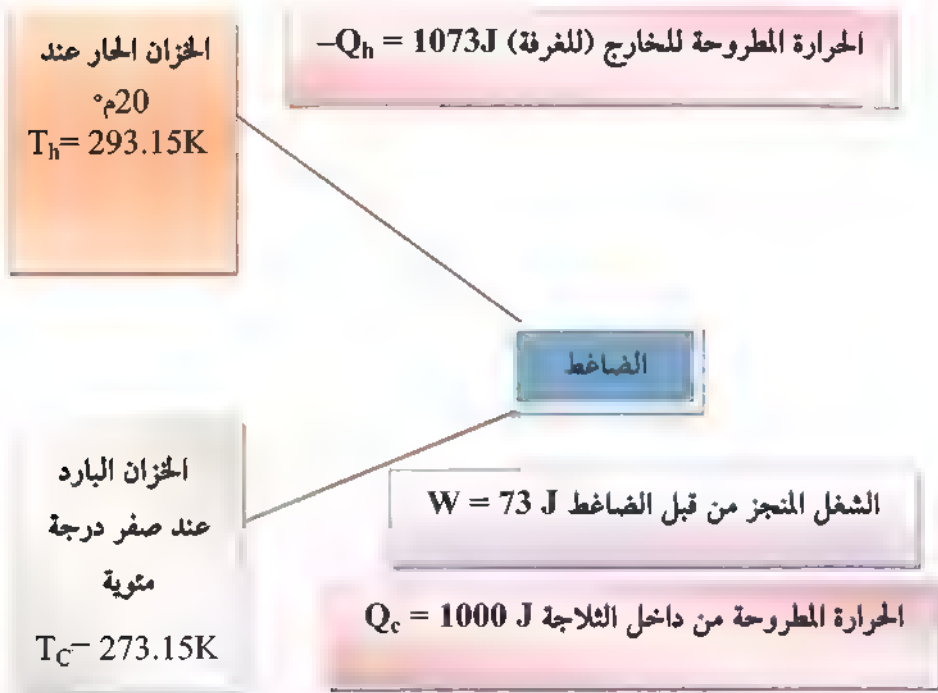
وبصورة عامة فإن عامل الانجاز الأعظم Maximum Performance Factor للثلاجة يساوي:

$$\text{Maximum Performance Factor} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad 5-60$$

عملياً إن عامل الانجاز هو اقل من ذلك المسحوب بصورة نظرية وذلك لأن الدورة ليست رجوعية بصورة تامة، ولكي تتم المحافظة على درجة حرارة

صفر درجة مئوية داخل الثلاجة فإن درجة حرارة المبخر يجب أن تكون أقل من صفر ودرجة حرارة المكثف ستكون أعلى من المحيط.

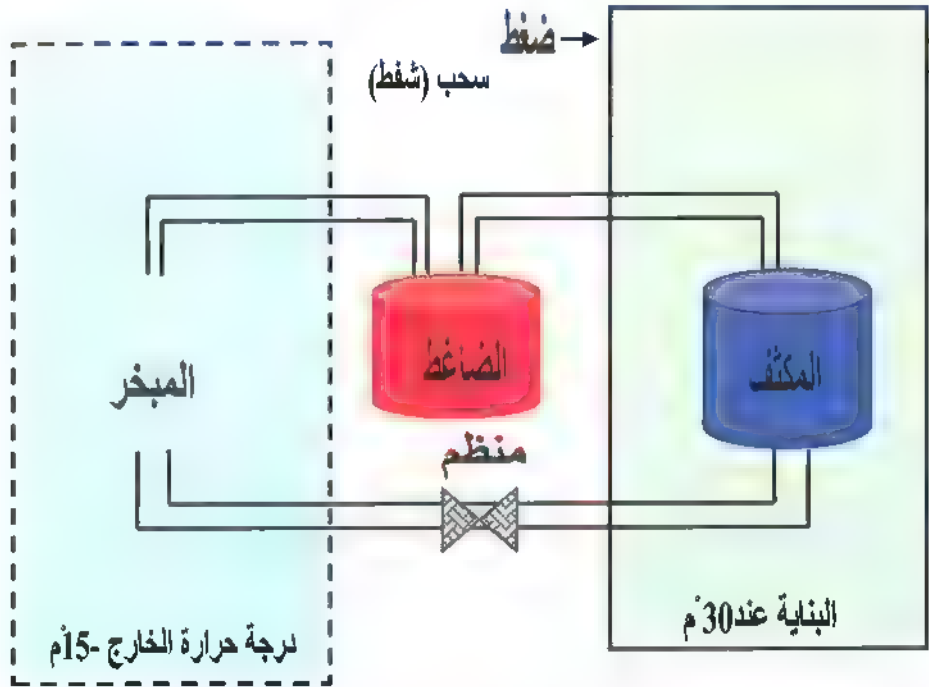
الشكل التخطيطي 5-16 يمثل كيفية احتساب عامل الإنجاز.



شكل 5-16 حساب عامل الإنجاز في الثلاجة

13-5 المضخات الحرارية : Heat Pumps

تعمل المضخات الحرارية بنفس المبدأ الذي تعمل به الثلاجة المنزلية ولكن الفرق بين الاثنين يوضحه المخطط الموضح في الشكل 5-17.



شكل 5-17 الشكل التخطيطي لعمل المضخة الحرارية

إذا افترضنا أن درجة الحرارة في الخارج هي أقل 15م° من الصفر المتسوي (-15م°) والبنية يراد تدفئتها إلى 30م° فإن نسبة درجتي الحرارة هو:

$$\frac{303.15}{258.15} = 1.17$$

ولكي يتم توفير حرارة من قبل المكثف قدرها 1000 جول فإن

$$855J = \frac{1000}{1.17} \text{ أي أنه يجب أن يتم تطرح } 855 \text{ جول من الحرارة أي المحيط}$$

الخارجي. إن الفرق البالغ 145 جول هو الشغل الذي يجب أن ينجزه الضاغط إذا افترضنا أن جميع العمليات تجري بصورة رجوعية تامة.

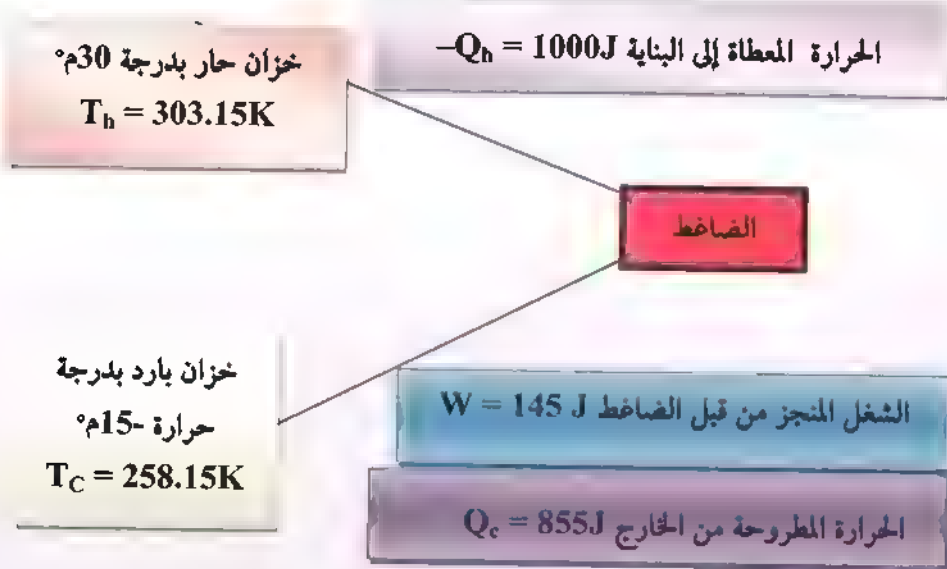
إن عامل الانجاز الذي يساوي الحرارة المجهزة إلى البنية مقسوماً على الشغل المنجز بواسطة الضاغط ويساوي:

$$\frac{1000}{145} = 6.9$$

وبصورة عامة فإن معامل الإنجاز للمضخة الحرارية والتي تعمل رجوعياً تعطي حسب المعادلة الآتية:

$$\text{Maximum Performance Factor} = \frac{T_h}{T_h - T_c} \quad 5 - 61$$

عملياً إن قيمة عامل الإنجاز اقل من ذلك وذلك لأن العمليات لا تجري رجوعياً بصورة تامة. الشكل 5-18 يوضح حساب عامل الانجاز للمضخة الحرارية



شكل 5-18 حساب معدل الإنجاز للمضخة الحرارية

إن مبدأ المضخة الحرارية معروف منذ حوالي أكثر من قرن من الزمان، ولكن تطبيقاتها العملية بدأت منذ عدة سنوات.

نستنتج من المثال السابق أن استخدام المضخة الحرارية يوفر لنا كمية كبيرة من الطاقة حيث قمنا باستهلاك 145 جول فقط لتسخين البناية، في حين إننا سنحتاج إلى 1000 جول من الطاقة لتأدية نفس الغرض في حالة عدم استخدام المضخة الحرارية. إن التقديرات المذكورة حسبت على أساس أن درجة الحرارة خارج البناية تساوي -15 درجة مئوية، إما إذا كانت درجة الحرارة خارج البناية أعلى من ذلك فإن عامل الانحياز سيكون أكبر من ذلك وفق المعادلة 5-60. بالرغم من كل ذلك فهناك مشاكل في التطبيق العملي ويؤدي وجود هذه المشاكل إلى اختزال معامل الانحياز إلى أقل من القيمة المثالية المحسوبة من تطبيق القانون الثاني للثرموديناميك (القيمة النظرية).

5-14 شروط الاتزان: The Condition of Equilibrium

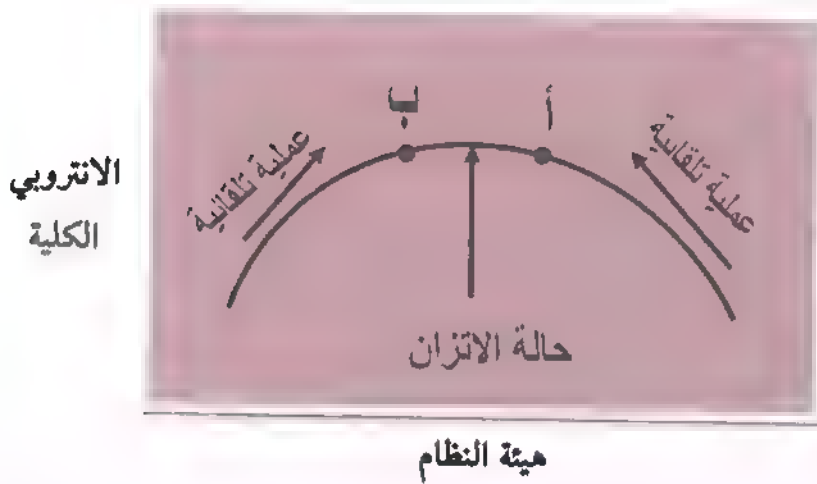
يشير القانون الثاني للثرموديناميك على أنه يصاحب العمليات التلقائية زيادة في الانتروبي الكلية (انتروبي النظام مضافاً إليها انتروبي المحيط) ويمكن لذلك أن يعطينا فكرة من شرط الاتزان Condition of equilibrium حيث أن النظام في حالة الاتزان لا يمكن أن يقوم بأي تغير تلقائي.

نفترض أن هنالك نظاماً في حالة اتزان عند النقطة أ كما في الشكل 5-12 وحصل تغير متناهي الصغر infinitesimal change وتحرك النظام بموجب ذلك التغير إلى النقطة ب وهذه النقطة أيضاً تقع في منطقة الاتزان، فإن التغير أ ← ب لا يمكن أن يتضمن زيادة في الانتروبي وذلك لأن العملية لا تحصل تلقائياً والنظام لا يزال في حالة اتزان وبفس المنطق فإن التغير ب ← أ لا يمكن أن

يتضمن زيادة في الانتروبي، وبمعنى آخر فإن الحالتين (أ، ب) لهما نفس الانتروبي الكلية. لذلك فإن شرط الاتزان هو كما في المعادلة الآتية:

$$dS^{\text{tot}} = dS^{\text{sys}} + dS^{\text{surr}} = 0 \quad 5-62$$

حيث أن dS^{tot} تمثل الانتروبي الكلية و dS^{sys} تمثل انتروبي النظام و dS^{surr} تمثل انتروبي المحيط.



شكل 5-19 تحرك النظام باتجاه زيادة الانتروبي الكلية

يتضح من الشكل السابق بأن موقع الاتزان يكون عندما تكون الانتروبي عند أعلى قيمة لها طالما أن الانتروبي الكلية تزداد عند العمليات التلقائية.

من المناسب جداً أن يتم تعريف الاتزان على أساس التغير الحاصل بالنظام فقط دون الأخذ بنظر الاعتبار ما يحصل في المحيط إذا افترضنا أن النظام والمحيط عند نفس درجة الحرارة فإن:

$$T_{\text{sys}} = T_{\text{surr}} \quad 5 - 63$$

إذا افترضنا حصول عملية تغير تلقائية بالنظام وهنالك كمية من الحرارة

وقدورها dQ تحررت من النظام وانتقلت إلى المحيط وهذا يعني أن الحرارة المضافة إلى المحيط تكتب بالشكل dQ_{surr} وهي تساوي الحرارة المفقودة من قبل النظام $-dQ_{\text{surr}}$ وبذلك فإن:

$$dQ_{\text{surr}} = -dQ_{\text{sys}} \quad 5-64$$

dQ_{surr} تعكس مدى قابلية المحيط لتقبل هذا الانتقال بالحرارة وإذا ما تم ذلك فهذا يعني بأن الانتقال يحصل دون تغير بالحجم ومن ثم فإن $dU_{\text{surr}} = dQ_{\text{surr}}$. بما أن الطاقة الداخلية دالة للحالة فإنه لا يوجد أي فرق إذا كان انتقال الحرارة إلى المحيط يحصل بعملية رجوعية أو غير رجوعية:

$$dQ_{\text{surr, rev}} = dQ_{\text{surr, rev}} = dU_{\text{surr}} \quad 5-65$$

التغير بانتروبي المحيط يساوي:

$$ds_{\text{surr}} = \frac{dQ_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} \quad 5-66$$

بما أن:

$$T_{\text{surr}} = T_{\text{sys}}$$

و

$$dQ_{\text{surr}} = dQ_{\text{sys}}$$

لذلك فإن

$$ds_{\text{surr}} = \frac{dQ_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} \quad 5-67$$

وبذلك فإن المعادلة 5-67 وهي تمثل شرط الاتزان يمكن إعادة كتابتها

بالشكل الآتي:

$$dS^{tot} = dS^{sys} - \frac{dQ^{sys}}{T^{sys}} = 0 \quad 5-68$$

وعند تبسيط المعادلة 5-68 ستأخذ الشكل الآتي:

$$dS - \frac{dQ}{T} = 0 \quad 5-69$$

أي أن:

$$dQ - TdS = 0 \quad 5-70$$

والمعادلة 5-69 تمثل شرط الاتزان

5-15 طاقة كيبس: 'Gibbs Energy'

لقد ذكرنا سابقاً بأن أغلب التفاعلات الكيميائية تحصل في أنظمة مفتوحة أي أنها تحصل تحت ضغط ثابت وبذلك يمكننا إعادة كتابة المعادلة 5-70 بشكل آخر لأن في مثل هذه الحالة يكون $dH = dQ$:

$$dH - TdS = 0 \quad 5-71$$

قام العالم الأمريكي الفيزيائي جوسيه كيبس Josiah Willard Gibbs (1839-1903) بتعريف دالة ثرموديناميكية جديدة سميت بدالة كيبس Gibbs function أو طاقة كيبس Gibbs energy ويرمز لها بالحرف G وهي:

$$G = H - TS \quad 5-72$$

وبشوت درجة الحرارة فإن:

$$dG = dH - TdS \quad 5-73$$

(*) كانت سابقاً تعرف بطاقة كيبس الحرة ولكن IUPAC قرر إلغاء كلمة الحرة والاكتفاء بطاقة كيبس فقط وهذا نفسه ينطبق على طاقة هلمهولتز.

وبالعودة للمعادلة 5-70 وشرط الاتزان عندما تكون T و p ثابتين فإن:

$$dG = 0 \quad 5 - 74$$

لأن G تحتوي على H و T و S والتي جميعها دالات حالة فهي أيضا دالة حالة. إن شرط الاتزان موضح بالشكل 5-21 حيث نرى بأن النظام يسير باتجاه أوطأ قيمة لطاقة كيبس عند التحرك باتجاه الاتزان في حين أن الحركة التلقائية تكون كالآتي:

$$dS^{tot} = dS^{sys} + dS^{surr} > 0 \quad 5 - 75$$

وهي تعود إلى الحالة غير الرجوعية Irreversible، وبذلك ستأخذ المعادلة 5-73 الشكل الآتي:

$$dG < 0 \quad 5 - 76$$

وبعبارة أخرى في العمليات التلقائية التي تحصل بثبوت درجة الحرارة والضغط فإن النظام يتجه باتجاه أوطأ قيمة لطاقة كيبس.

$$G = H - TS$$

طاقة كيبس



هينة النظام

شكل 5-20 طاقة كيبس

16-5 طاقة هلمهولتز Helmholtz energy

عند حصول أي عملية عند حجم ثابت فإن dQ تكون مساوية إلى التغير بالطاقة الداخلية dU وعليه فإن المعادلة 5-70 تكون على الشكل الآتي:

$$dU - TdS = 0 \quad 5-77$$

إن الكمية $U - TS$ هي دالة حالة وتسمى دالة هلمهولتز Helmholtz function أو طاقة هلمهولتز Helmholtz energy نسبة إلى العالم الفيزيائي الألماني ليدويك هلمهولتز (1821-1894) Ludwing Ferdinaad Von

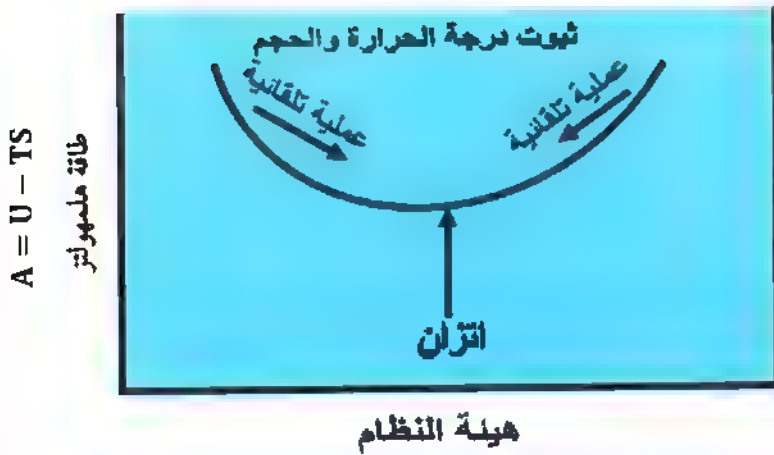
Helmholtz ويرمز لها بالرمز A وهي:

$$A = U - TS \quad 5-78$$

وعند الاتزان فإن

$$dA = 0 \quad 5-79$$

وهذا هو شرط الاتزان عندما تكون درجة الحرارة ثابتة والحجم يكون ثابتا ايضا حيث أن النظم يتحرك باتجاه أوطأ قيمة لطاقة هلمهولتز كما في الشكل 5-21.



شكل 5-21 طاقة هلمهولتز

5-17 التفسير الجزيئي لطاقة كيبس

Molecular interpretation of Gibbs energy

بالرغم من أن دراسة علم الترموديناميك لا يتأثر بالتصرفات أو الخواص الذرية أو الجزيئية الفردية ولكن ذلك لا يمنع أن نفس بعض الظواهر والعلاقات الترموديناميكية بضوء التركيب الجزيئي.

إن العلاقة بين ΔG و ΔH و ΔS محددة بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

تعد المعادلة 5-80 من معادلات الترموديناميك المهمة ومن حساب قيمة ΔG للتفاعلات الكيميائية يمكننا التعرف على إمكانية حصول التفاعل بصورة تلقائية أو غير تلقائية.

إن تفكك جزيئة الهيدروجين إلى ذرات يتم وفق المعادلة الآتية:



إن اتجاه التفاعل من اليسار إلى اليمين يحصل بصورة محددة وبطيئة جداً عند درجات الحرارة الاعتيادية ولكن الاتجاه المعاكس لذلك يحصل بصورة تلقائية حيث تتحدد ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئة الهيدروجين وبهذه العملية تحتزل قيمة طاقة كيبس إلى أوطأ ما يمكن بحيث تكون قيمة ΔG سالبة وتحت الظروف الاعتيادية.

تتحدد ذرات الهيدروجين فيما بينها بتفاعل باعث للحرارة Exothermic وعند الظروف الاعتيادية حيث أن:

$$\Delta H(2H \rightarrow H_2) < 0 \quad 5-82$$

أضف إلى ذلك فإن قيمة التغير بالانتروبي سالبة أيضاً، وذلك لأن اتحاد ذرات الهيدروجين وتحولها إلى جزيئات يؤدي إلى ترتيب النظام بصورة أفضل مما هو عليه في الحالة الذرية حيث أن:

$$\Delta(2H \rightarrow H_2) < 0 \quad 5-83$$

وبالعودة للمعادلة 5-80 يتضح الآتي:

$$\Delta G_{<0} = \Delta H_{<0} - T\Delta S \quad 5-84$$

إذا كانت قيمة T صغيرة فإن القيمة النهائية لـ ΔG تكون سالبة وهذا ما يفسر تحول ذرات الهيدروجين إلى الحالة الجزيئية عند درجات الحرارة الاعتيادية

حيث يحصل ذلك بصورة تلقائية. أما في درجات الحرارة العالية جداً فإن الحد $T\Delta S$ سيكون كبيراً وبقيمة سالبة وللحد الذي يجعل قيمة الحد أكبر من ΔH وبالتالي ستكون قيمة ΔG موجبة وهذا ما يفسر عدم تلقائية تحول ذرات الهيدروجين إلى جزيئات عند درجات الحرارة العالية جداً بل على العكس حصول تفكك جزيئات الهيدروجين إلى ذرات وبصورة تلقائية عند تلك الدرجات الحرارية.

مثال آخر على ذلك هو تكون جزيئات الماء باتحاد جزيئين من غاز الهيدروجين وجزيئة من غاز الأوكسجين:



والتفاعل كما هو معروف باعث للحرارة (أي أن قيمة ΔH سالبة)، كما أن تكون جزيئات الماء يقلل من عدد الجزيئات الكلي ويؤدي إلى نظام أكثر ترتيباً وانتظاماً وهذا يعني أن قيمة ΔS للتفاعل اعلاه سالبة:

$$\Delta G_{<0} = \Delta H_{<0} - T\Delta S \quad 5-86$$

عند الدرجات الحرارية العالية فإن الحد $T\Delta S$ يكون كبيراً وهذا يعني بأن قيمة ΔG بالمعادلة 5-86 ستكون موجبة وبذلك فإن التفاعل التلقائي بالمعادلة 5-85 سيكون بالاتجاه المعاكس (من اليمين إلى اليسار) وبعبارة أخرى فإن جزيئات الماء ستتفكك إلى الهيدروجين والأوكسجين.

من المثالين السابقين نستنتج الآتي:

1- إن درجة الحرارة هي العامل المحدد لفعالية الحد ΔH و ΔS ومن ثم تؤثر على القيمة النهائية للتغير بطاقة كيبس ΔG .

2- في التفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic غالباً ما تكون قيمة Δq سالبة وخاصة عند درجات الحرارة الاعتيادية.

3- تكون التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic تلقائية فقط في حالة أن تكون قيمة الحد $T\Delta S$ كبيرة جداً بحيث يؤدي ذلك إلى إبقاء قيمة ΔG سالبة.

4- تكون قيمة ΔG مساوية للصفر في حالة الاتزان وتكون قيمتها موجبة في التفاعلات غير التلقائية.

5- عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون:

$$\Delta G = \Delta H \quad 5-87$$

6- عند درجات الحرارة العالية جداً تكون قيمة التغير بالانتروبي هي العامل المحدد لتلقائية التفاعل.

18- طاقات كيبس للتكوين Gibbs energies of formation

إن طاقة كيبس للتكوين القياسية The standard Gibbs energies of formation ΔG_f° لأي مركب هي التغير في طاق كيبس التي تصاحب تكون المركب في حالته القياسية من عناصره الأولية في حالتها القياسية. يمكن حساب التغير في طاقة كيبس القياسية لأي تفاعل كيميائي (ΔG°) وذلك بجمع طاقات كيبس لتكوين النواتج ويطرح منها طاقات كيبس لتكوين المتفاعلات:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{Product}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{Reactant}) \quad 5-88$$

إن القيمة السالبة للتغير في طاقة كيبس القياسية للتفاعل (ΔG°) تعني بأن العملية تلقائية والمركبات التي لها قيم ΔG_f° سالبة تكون مستقرة بالنسبة إلى عناصرها الأولية. المركب الذي يكون طاقة كيبس القياسية للتكوين سالبة يسمى مركباً باعثاً للطاقة Exoergonic compound والمركب الذي تكون طاقة كيبس

Endoergonic compound القياسية لتكوينه موجبة يسمى مركب ماص للطاقة
علماً بأن معظم المركبات باعثة للطاقة.

إن تسمية باعث للطاقة أو ماص للطاقة يمكن أن يطلق على العمليات
الأخرى فمثلاً في التفاعلات التي تكون فيها قيمة ΔG° سالبة تسمى تفاعلات
باعثة للطاقة Exoergonic reaction or Exergonic reactions إما التفاعلات
التي تكون فيها قيمة ΔG° موجبة فتسمى تفاعلات ماصة للطاقة Endergonic
reactions or Endoergic reactions.

من غير الممكن قياس طاقات كيبس لتكوين الايونات بصورة فردية وذلك
لأن مثل هذه التجارب تتضمن وجود ايونات أخرى بشحنات معاكسة. لغرض
التغلب على هذه الصعوبة يتم معاملة قياس طاقة كيبس للتكوين مثل معاملة
قياس الانثالية حيث يتم افتراض قيمة طاقة كيبس لتكوين البروتون بالماء
تساوي صفراً ويتم حساب طاقات التكوين الحرة لبقية الايونات على هذا
الأساس. إن القيم التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة بطاقات كيبس للتكوين
الاصطلاحية أو المعتمدة Conventional Gibbs energy of formation.

تجدر الإشارة هنا إلى حالة خاصة تطبق على التفاعلات التي تشمل وجود
ايونات الهيدروجين حيث أن ΔG° وهي دالة كيبس القياسية والتي يفترض أن
يكون النظام فيها عند دالة حامضية تساوي صفراً، أما إذا كانت قيمة الدالة
الحامضية غير ذلك فيتم كتابة طاقة كيبس عند الظروف القياسية عدا قيمة pH
حيث لا تساوي صفراً بالشكل $\Delta G^{\circ H}$ وهي تختلف عن ΔG° .

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G + RT \ln \frac{(C)(D)(H^+)}{(A)(B)} \quad 5-89$$

حيث أن (A) و (B) تمثل الفعاليات القياسية لمكونات المواد المتفاعلة في حين أن (C) و (D) هي الفعاليات القياسية لمكونات المواد الناتجة وجميعها عند وحدة الفعالية أي تساوي 1 ما عدا قيمة (H⁺) لا تساوي واحدا. لذلك فإن المعادلة 5-89 يتم إعادة كتابتها كالآتي:

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + RT \ln (H^+) \quad 5-90$$

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + RT \cdot 2.303 \log (H^+) \quad 5-91$$

$$pH = -\log (H^+) \quad 5-92$$

وهذا يعني أن

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + 2.303 RT pH \quad 5-93$$

19-5 طاقة كيبس والشغل الرجوعي

Gibbs energy and reversible work

عندما يتم ضغط الغاز رجوعياً عند درجة حرارة ثابتة فإن الشغل المنجز سيزيد طاقة كيبس، أو الشغل الرجوعي المنجز عندما يتم ضغط كمية من الغاز (n مول) عند درجة حرارة T من الحجم V₁ إلى الحجم V₂ يساوي:

$$W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad 5-94$$

إن حصول هذه العملية عند درجة حرارة ثابتة (تمثل حراري) يعني عدم حصول أي تغير بالطاقة الداخلية وهذا يعني حسب القانون الأول للترموديناميك بأن كمية الحرارة الممتصة من قبل النظام سالبة بالنسبة للشغل المنجز على النظام:

$$Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5-95$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5-96$$

لا يوجد هنالك أي تغير بالانثالبية (الانثالبية هي دالة لدرجة الحرارة فقط)، لذلك فإن التغير بطاقة كيبس تساوي:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 5-97$$

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 5-98$$

وهذا يعني أن التغير بطاقة كيبس يساوي الشغل الرجوعي المنجز على النظام.

هنالك علاقة مهمة تظهر ما بين طاقة كيبس والشغل في العمليات التي تحصل عند ثبوت درجة الحرارة وثبوت الضغط.

من المعلوم أنه بالإمكان تصنيف أنواع الشغل إلى نوعين وهما:

1- الشغل الناتج من التغير بالحجم.

2- الأنواع الأخرى من الشغل.

فمثلاً عند عمل الخلية الكيميائية الكهربائية فهناك تغير بسيط جداً يحصل بالحجم وبذلك هنالك شغل منجز على المحيط أو أن المحيط يعمل شغلاً على النظام، والشغل الآخر والمهم هو الشغل الكهربائي المنجز عند تشغيل الخلية الكهربائية، وبصورة عامة يمكننا القول بأن هنالك شغلاً يسمى شغل PV (PV work) وأي نوع آخر من الشغل ويرمز له بالرمز (W_{non-pv}) تساوي أيضاً التغير بطاقة كيبس للعملية الرجوعية التي تحصل عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت.

من تعريف كيبس فإن:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad 5-99$$

وعند حصول أي تغير في النظام فإن:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad 5-100$$

عندما تكون درجة الحرارة ثابتة والضغط ثابت فإن:

$$dG = dU + pdV - TdS \quad 5-101$$

ومن القانون الأول للثرموديناميك حيث أن $(dU = dQ_p + dw)$ وبذلك فإن المعادلة 5-100 ستكون كما يأتي:

$$dG = dQ_p + dW + PdV - TdS \quad 5-102$$

في العمليات التي تحصل بالنظام عند تغير الحجم (dV) فإن الشغل PV يساوي $(-PdV)$ والشغل الكلي يساوي

$$dW = dw_{pv} + dw_{non-pv} = pdv + dw_{non-pv} \quad 5-103$$

وبرابط هذه المعادلة مع المعادلة 5-101 نحصل على:

$$dG - dQ_p + dw_{non-pv} - TdS \quad 5-104$$

وبما أن العملية رجوعية فإن $(dQ_p = Tds)$ وبذلك فإن:

$$dG = dw_{non-pv} \quad 5-105$$

أو أن:

$$\Delta G = W_{non-pv} \quad 5-106$$

20-5 علاقات ماكسويل : Maxwell relations

في العمليات التي يحصل فيها تغير متناهي الصغر والتي تتضمن شغل PV فقط فإن الربط فيها بين قانوني الترموديناميك الأول والثاني ينتج:

$$dU = dw + dQ = -PdV + TdS \quad 5-107$$

وفي حالة dH فإن:

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \quad 5-108$$

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP = VdP + TdS \quad 5-109$$

وبطريقة مشابهة بالنسبة لحساب طاقة هلمهولتز وطاقة كيبس فإن:

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \quad 5-110$$

$$dA = -PdV + TdS - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad 5-111$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT \quad 5-112$$

$$dG = VdP + TdS - TdS - SdT = VdP - SdT \quad 5-113$$

ومن المعادلات السابقة نفسها من 5-106 الى 5-114 عمليات رياضية

بسيطة نستنتج الآتي:

$$dU = PdV + TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \quad 5-115$$

$$dH = Vdp + TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS \quad 5-116$$

$$dA = -PdV - TdS = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_S dT \quad 5-117$$

$$dG = Vdp - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad 5-118$$

يمكننا الحصول على علاقات مهمة من المعادلات أعلاه فمثلاً يمكننا

الحصول على العلاقات الآتية من المعادلة 5-115:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad 5-119$$

ومن المعادلات 5-115 إلى المعادلة 5-117 نحصل على العلاقات الآتية:

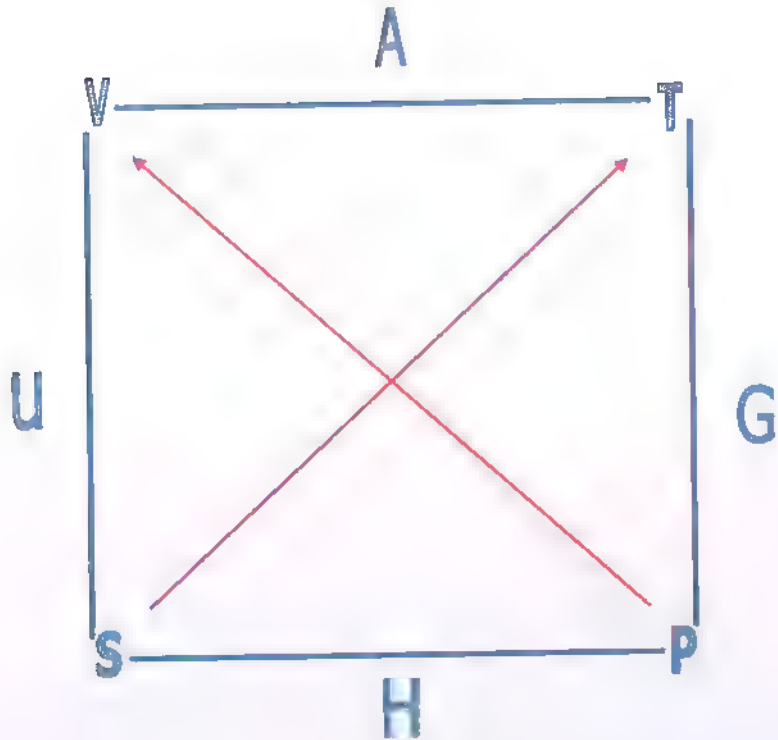
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad 5-120$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad 5-121$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad 5-122$$

هنالك وسيلة لتذكر العلاقات الثمانية المذكورة في المعادلات 5-119

إلى 5-122 يمكن توضيحها بالشكل 5-22



شكل 5-22 مربع الترموديناميك

يمكن ان نفهم هذه العلاقات وطريقة رسم المربع الترموديناميك مما يأتي:

- 1- لقد تم اختيار العوامل الترموديناميكية ووضعها على اضلاع المربع والزوايا وفق العلاقات الاتية:

$$H = f(S, P)$$

$$U = f(S, V)$$

$$G = f(T, P)$$

$$A = f(T, V)$$

2- اتجاه الاسهم يحدد اشارة المشتقة. اذا كان السهم يشير الى العامل الترموديناميكي فتكون اشارة المشتقة سالبة والعامل الترموديناميكي عند قاعدة السهم فتكون اشارة المشتقة موجبة.

من ذلك نحصل على :

$$dU = TdS - PdV \quad 5 - 123$$

$$dA = PdV - SdT \quad 5 - 124$$

$$dH = VdP + TdS \quad 5 - 125$$

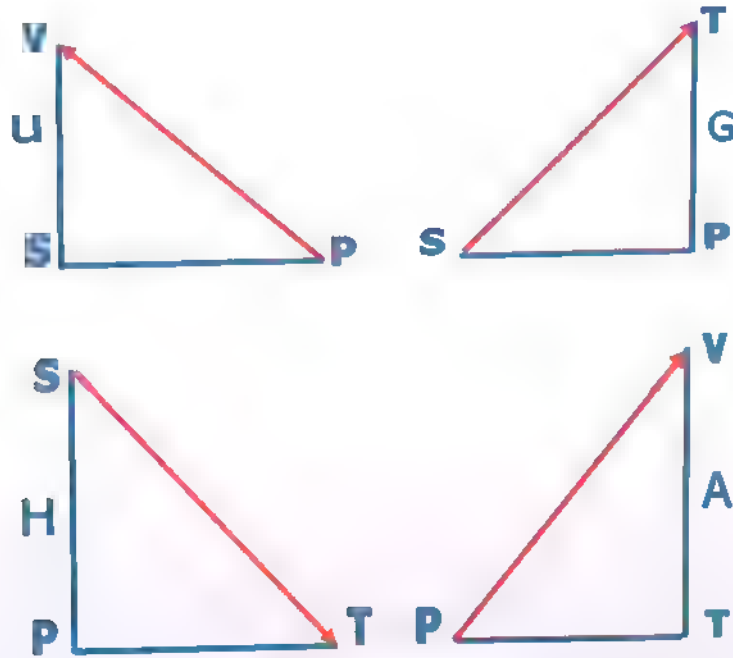
$$dG = VdP - SdT \quad 5 - 126$$

العلاقات الموضحة بالمعادلات 5-123 الى 5-126 هي نفس العلاقات التي تم الحصول عليها من المعادلات 5-108 الى 5-114.

الشكل 5-23 يمثل تجزئة لمربع الترموديناميك. من هذ الشكل يمكن ان نحصل على العلاقات الاتية:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad 5 - 127$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 5 - 128$$



شكل 5-23 اشكال علاقات ماكسويل

21-5 الضغط الفعال والنشاطية Fugacity and Activity

سبق وأن ذكرنا بالمعادلة 5-95 بأن التغير بطاقة كيبس في عمليات التماثل الحراري عند تمدد 1 مول من غاز مثالي رجوعياً يساوي:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 5-129$$

G_m تمثل الحالة القياسية لطاقة كيبس المولارية عند أي ضغط إذا كان

الضغط الابتدائي (P_1) يساوي 1 بار و G_m° تمثل طاقة كيبس المولارية القياسية عند هذا الضغط فإن G_m تساوي:

$$G_m = G_m^\circ + RT (P/\text{bar}) \quad 5-130$$

إذا كان الغاز غير مثالي (غاز حقيقي) فلا يمكن تطبيق المعادلة 5-123 والمعادلة 5-130، لذلك قام العالم الأمريكي الكيميائي كلبرت لويس Gilbert Newton Lewis (1875-1946) بتقديم دالة جديدة سميت الضغط الفعال fugacity وأعطيت الرمز f وهي تمثل قيمة الضغط المعدل لكي يتناسب مع الحيوذ عن التصرف المثالي وهي تساوي ضغط الغاز عندما يكون الغاز مثالياً. وللغاز الحقيقي يتم إعادة كتابة المعادلة 5-129 وفق الآتي:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad 5-131$$

ويعاد كتابة المعادلة 5-130 وفق الآتي:

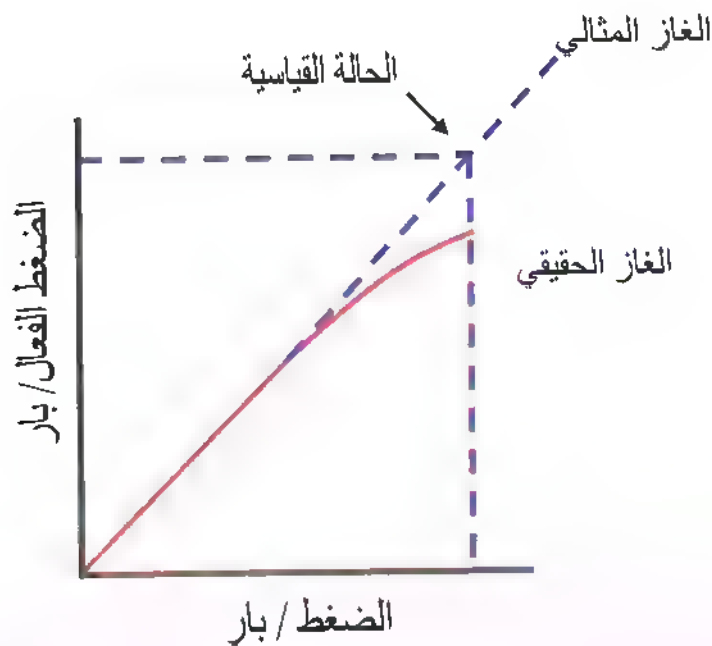
$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \left(\frac{f}{\text{bar}} \right) \quad 5-132$$

تسمى نسبة الضغط الفعال عند أي حالة إلى الضغط الفعال عند الحالة القياسية بالفعالية Activity ويرمز لها بالرمز a ، بما أن قيمة الضغط الفعال للغاز المثالي عند الحالة القياسية يساوي 1 بار فإن المعادلة 5-132 يمكن إعادة كتابتها كالآتي:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln a \quad 5-133$$

الشكل 5-24 يمثل علاقة الضغط الفعال بالضغط بالنسبة للغاز الحقيقي والغاز المثالي حيث أن الغاز يتصرف مثالياً كلما كان الضغط واطئاً وذلك بسبب

قلة تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات كما أن حجم الجزيئات يعتبر قليلاً عند مقارنته مع الحجم الكلي للغاز.



شكل 5-24 علاقة الضغط الفعال بالضغط للغاز المثالي والغاز الحقيقي

22-5 معادلة كيبس وهلمهولتز The Gibbs – Helmholtz equation

إن تغير طاقة كيبس مع درجة الحرارة هي إحدى العمليات الكيميائية المهمة. المعادلة 5-122 والتي تم ذكرها سابقاً تمثل هذه العلاقة.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

بما أن:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

5 - 135

إذن يمكننا إعادة كتابة المعادلة 5-134 كما يأتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T}$$

5 - 136

ويمكننا عادة كتابة المعادلة 5-136 كما يأتي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

5 - 137

تسمى المعادلة 5-137 بمعادلة كيبس وهلمهولتز.

تكون هذا المعادلة أكثر فائدة عندما تطبق على التغيرات التي تحصل في الزخم، كيميائية كانت أو فيزيائية وبما أن $(\Delta G = G_f - G_i)$ حيث أن G_f تساوي طاقة كيبس في حالة النظام النهائية و G_i طاقة كيبس في حالة النظام الابتدائية وبذلك بإمكاننا إعادة كتابة 5-137 كما يأتي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

5-138

وهو شكل من أشكال معادلة كيبس وهلمهولتز.

المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل في حالتها القياسية فيمكن للمعادلة أن

تأخذ شكلا آخر وهو:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

5-139

أمثلة الفصل الخامس

مثال 5-1: احسب قيمة التغير بالانتروبي عند تسخين غاز مثالي احادي الذرة من 298 كلفن الى 350 كلفن.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\Delta S = (1mol) \left(\frac{3}{2} R \right) \ln \left(\frac{350}{298} \right)$$

$$\Delta S = 2 J K^{-1}$$

مثال 5-2: احسب ΔS_{rec}° للتفاعل الاتي:



اذا كانت لديك المعطيات الاتية:

المادة	$S^\circ (JK^{-1}.mol^{-1})$
CH ₄ (g)	186.2
O ₂ (g)	205.03
CO ₂ (g)	213.64
H ₂ O (g)	188.72

$$\begin{aligned} \sum S^\circ products &= 1mol CO_2 \left(\frac{213.64J}{K.mol CO_2} \right) \\ &+ 2mol H_2O \left(\frac{188.72J}{K.mol H_2O} \right) \\ &= 591.08 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum S^{\circ}_{\text{reactants}} &= 1 \text{ mol } CH_4 \left(\frac{186.2 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } CH_4} \right) \\ &+ 2 \text{ mol } O_2 \left(\frac{205.03 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } O_2} \right) \\ &= 596.3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum S^{\circ}_{\text{reaction}} &= \sum S^{\circ}_{\text{products}} - \sum S^{\circ}_{\text{reactants}} \\ &= (591.08 - 596.3) \text{ JK}^{-1} \\ &= -5.2 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

تبين النتيجة بان التغير بالانتروبي سالب بالرغم من ان العملية غير رجوعية ولكن هنالك مناقشة حول التلقائية لهذه العملية واذا ما صحت تسمية التلقائية عليها فان الانتروبي لم تعط الصورة الكاملة للتفاعل.

عند حل هذا المثال هنالك ملاحظتان مهمتان يجب الانتباه اليهما. الاولى هو اننا لم نعرف (بتشديد العين وكسر الراء) انتروبي التكوين Entropy of formation, ΔS_f° , وثانيهما هو ان انتروبي التكوين للعناصر لا تساوي صفر.

مثال 3-5: قالبان من الحديد تم وضعهما في حالة تماس وكانت درجة حرارة الاول 273 كلفن والثاني 373 كلفن. وضح ماذا سيحصل ثم احسب التغير الكلي بالانتروبي. افرض ان السعة الحرارية للقالبين متساوية في حدود درجاتهما الحرارية وتساوي c واهمل التغير بالحجم.

سيتم انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد حال تماسهما وسيستمر هذا الانتقال لحين تساوي درجة الحرارة للطرفين بحيث تساوي 323 كلفن.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_C + \Delta S_H &= C \ln \left(\frac{T_f}{T_C} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_H} \right) = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_H T_C} \right) \\ &= C \ln \left(\frac{323^2}{273 \times 273} \right) = 0.024 C \end{aligned}$$

نلاحظ بان قيمة التغير بالانتروبي موجبة، كما نلاحظ بان وحدات الانتروبي هي وحدات السعة الحرارية نفسها وهي جول كلفن⁻¹.

مثال 4-5: للقالين في المثال السابق أنفسهما، احسب الشغل المنجز من قبل القالب الحار علما بانه لا يوجد مستودع اخر بارد لاستقبال الحرارة المفقودة.

يجب ان نتذكر بانه لا يمكن ان نطرح حرارة من القالب البارد ونحولها الى شغل، لان الانتروبي في القالب الحار ستقل بدون حدوث زيادة في الاجزاء الاخرى من النظام، وهذا مناقض للقانون الثاني للترموديناميك، لذلك نحتاج الى اضافة كمية من الانتروبي الى القالب البارد وبما يساوي ما تم فقده من القالب الحار.

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_H T_C} \right) \geq 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$T_f = \sqrt{T_H T_C} = 319$$

$$Q_H = c(T_H - T_f)$$

$$Q_C = c(T_f - T_H)$$

لأن الشغل المنجز هو بسبب الحرارة فقط، لذلك سياوي الشغل الاتي:

$$W = Q_H - Q_C$$

$$W = c(T_H + T_C - 2T_f)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{(T_H + T_C - 2T_f)}{(T_H - T_f)} = 0.144$$

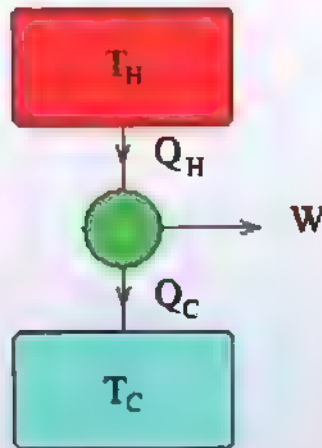
نلاحظ بأنه فقط 14٪ من الحرارة تحولت الى شغل.

مثال 5-5: غاز مثالي احادي الذرة تم تحويله ببطاً من الحالة الابتدائية P_1, V_1 الى الحالة النهائية P_2, V_2, T_2 . بين الشغل المنجز وفق الشرط المذكور في العمود الايسر وضعه امام ما يناسبه في العمود الايمن.

- | | | |
|----------------------|------|--|
| a.) ضغط ثابت | i) | $nRT_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$ |
| b.) حجم ثابت | ii) | $P_1(V_1 - V_2)$ |
| c.) درجة حرارة ثابتة | iii) | $\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ |
| d.) انتروبي ثابتة | iv) | 0 |

- | | | |
|----------------------|------|---|
| a.) ضغط ثابت | ii) | $P_1(V_1 - V_2)$ |
| b.) حجم ثابت | iv) | 0 |
| c.) درجة حرارة ثابتة | i) | $nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$ |
| d.) انتروبي ثابتة | iii) | $\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ |

مثال 5-6: محطة كهرباء فيها ماكينة حرارية تعمل بين مستودعين حراريين. يحتوي المستودع الاول على بخار الماء درجة حرارة 100°م والمستودع الثاني يحتوي ماء عند درجة حرارة 20°م. ماهي كمية الطاقة الكهربائية القصوى التي يمكن ان تجهزها هذه المحطة لكل جول من الحرارة يؤخذ من بخار الماء. مثل للمحطة برسم تخطيطي.



الكفاءة العظمى للماكينة الحرارية تكون باستخدام دورة كارنوت الانعكاسية وبها:

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$W = Q_H - Q_C = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

وعند التعويض نجد بان عندما:

$$Q = 1J$$

يكون الشغل الاعظم يساوي:

$$W_{\max} = 0.21J$$

مثال 5-7: ماكينة تعمل بين 150م° و 25م° وتستقبل حرارة قدرها 500 جول من المستودع الحار. افترض عدم وجود أي فقدان بسبب الاحتكاك واحسب الشغل المنجز من قبل الماكينة.

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$\varepsilon = \frac{W}{500} = \frac{423.15 - 298.15}{423.15}$$

$$\therefore W = 147.7J$$

مثال 5-8: درجة غليان الماء تساوي 265م° عند 50 جو. قارن بين كفاءة الماكينة النظرية عند 1 جو و 50 جو. افترض ان درجة حرارة الحوض المستقبل تساوي 35م°.

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{373.15 - 308.15}{373.15} = 0.174$$

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{538.15 - 308.15}{538.15} = 0.428$$

نلاحظ هنالك زيادة كبيرة في كفاءة الماكينة عند الضغط العالي.

مثال 5-9: تمدد 4 مول من غاز مثالي ببطء درجة الحرارة من حجم 1 لتر الى 10 لتر عند 300 كلفن. احسب التغير بطاقة كيبس.

$$\Delta G = nR T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2.303 \times 300 \times 4 \times 8.314 \log \frac{1}{10}$$

$$= 22976.5 \times (-1)$$

$$= -22976.5 \text{ J}$$

$$= -22.977 \text{ kJ}$$

مثال 5-10: تمدد 2 مول من غاز مثالي رجوعياً وببطء درجة الحرارة عند 300 كلفن من ضغط 1 جو الى 0.1 جو. احسب التغير بطاقة كيبس.

$$\Delta G = nR T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = 2.303 nR T \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2.303 \times 2 \times 8.314 \times 300 \log \frac{0.1}{1}$$

$$= 11488.2 \times (-1)$$

$$= -11.488 \text{ kJ}$$

الفصل السادس

CHAPTER SIX

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

الفصل السادس

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

Introduction	1-6 مقدمة
The Difference Between Enthalpy of Reaction and Entropy of Reaction Calculations	2-6 الفرق بين حساب انثالبية التفاعل وانتروبية التفاعل
The Nernst Heat Theorem	3-6 نظرية نيرنست الحرارية
Very Low Temperatures	4-6 درجات الحرارة الواطئة جدا
Third Law of Thermodynamics	5-6 القانون الثالث للثرموديناميك
Absolute Entropies	6-6 الانتروبويات المطلقة
The Entropy of Phase transition in the transition temperature	7-6 انتروبي تحول الحالة (تغير الطور) عند درجة حرارة التحول
Residual Entropy	8-6 الانتروبي المتبقية
The entropy of a Perfect gas expansion	9-6 انتروبي تمدد الغاز المثالي
The Variation of entropy with temperature	10-6 تغير الانتروبي مع درجة الحرارة
The measurement of entropy	11-6 قياس الانتروبي
Fourth Law of Thermodynamic	12-6 القانون الرابع للثرموديناميك
Examples	أمثلة

الفصل السادس

القانون الثالث للترموديناميك

Third Law of Thermodynamics

1- مقدمة : Introduction

هنالك مقولة عن قوانين الترموديناميك الاول والثاني والثالث، ملخص هذه المقولة هي ان تتصور نفسك في لعبة، وحسب القانون الاول للترموديناميك لا يمكنك الفوز اطلاقاً في هذه اللعبة، وذلك حسب قانون حفظ الطاقة (لا ربح ولا خسارة)، ولكن حسب القانون الثاني لا يمكنك حتى التعادل، لان الانتروبي في ازدياد، وحسب القانون الثالث انك لا تستطيع الخروج من اللعبة لأن الصفر المطلق مستحيل الإدراك.

لغرض تصور معنى القانون الثالث للترموديناميك Third Law of Thermodynamics علينا ان نتصور الماء. جزيئات الماء في الحالة الغازية حرة الحركة الى حد بعيد حيث ان الانتروبي بها عال جداً مقارنة بالحالات الاخرى للماء، ولكن عند تبريد الماء حتى يتم تحويل البخار الى سائل تكون حرية الجزيئات مقيدة ولم تعد حرة كما كانت في الحالة الغازية. تقل حركة الجزيئات اكثر واكثر كلما ازداد التبريد حتى تكون الحركة قليلة جداً (تقتصر على الحركة الاهتزازية) عندما يتجمد الماء. كلما ازداد التبريد تقتيد حركة الجزيئات اكثر واكثر حتى تتوقف الحركة الاهتزازية عندما يتحول الثلج الى الحالة البلورية التامة حيث تتوقف حركة جميع الجزيئات بشكل تام. يعني ذلك عدم وجود الانتروبي، ويحصل ذلك عند درجة الصفر المطلق. يختص القانون الثالث للترموديناميك بدرجات الحرارة المنخفضة وصولاً إلى درجة حرارة الصفر المطلق Absolute Zero وعلاقتها بالانتروبي. عندما

تكون درجة الحرارة المطلقة مساوية إلى صفر ($T = 0$) فإن كل طاقات الحركة الحرارية سوف تثبط وإن جميع الجزيئات أو الذرات أو الايونات ستترتب بشكل بلوري تام ومنتظم. إن غياب الحركة العشوائية للجزيئات أو الذرات أو الايونات ومن غياب الحركة الحرارية يؤدي إلى أن تصبح الانتروبي للنظام مساوية للصفر ($S = 0$). إن الاستنتاجات التجريبية تشير إلى إمكانية أن تكون الانتروبي مساوية للصفر إذا كانت جميع الجزيئات أو الذرات أو الايونات بصورة بلورية تامة ومرتبة بشكل منتظم.

4-6 الفرق بين حساب الإنتالبية التفاعل والانتروبية التفاعل :

The Difference between Enthalpy of Reaction and Entropy of Reaction Calculations

الجدول 1-6 يبين قيمة الانتالبية والانتروبية لعنصر الألمنيوم ومركباته. إذا دققنا النظر في الجدول نلاحظ الانتالبية أعطيت بصيغة انتالبية التكوين للحالة القياسية Standard-state enthalpy of formation

جدول 6 - 1 معلومات ترموديناميكية عن الألمنيوم ومركباته

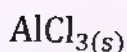
المادة	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol.K)
$Al_{(s)}$	28.33	0
$Al_{(g)}$	164.54	326.4
$Al_2O_{3(s)}$	50.92	-1675.7
$AlCl_{3(s)}$	110.67	-704.2

وهذه الكمية تمثل الحرارة المتحررة أو الممتصة عندما تتكون المادة من عناصرها الأساسية. فمثلا ان تكون كلوريد الألمنيوم وفق المعادلة الكيميائية الآتية:



ان الأرقام المعطاة في الجدول للانثالبيات هي اعداد نسبية حيث تقارن لكل مركب بعناصره الأولية. ان الانثالبيات نسبية لانه لا يوجد هنالك صفر مطلق تقاس على أساسه الانثالبيات، والذي يقاس هو الحرارة التي تبعث او تمتص عند تكون اي مركب. لذلك كل الذي نستطيع قياسه هو الفرق ما بين انثالبيات المواد الناتجة من التفاعل وانثالبيات المواد المتفاعلة. تم اعتبار حرارة تكوين العناصر تساوي صفرا في حالتها الترموديناميكية المستقرة، وعلى ضوء ذلك اخذت انثالبيات المركبات لتكون اكبر او اصغر من ذلك.

ان المعلومات التي تخص الانتروبيات تختلف كلياً عن تلك التي تخص الانثالبيات. القانون الثالث للترموديناميك عرف الانتروبي المطلقة لكل عنصر ومركب عند درجة الصفر المطلق وتعتبر الانتروبي عند الصفر المطلق هي نقطة المصدر Reference Point لباقي قيم الانتروبيات للعناصر او المركب في درجات الحرارة الاخرى، لذلك فان الانتروبيات المعطاة في الجدول 6-1 هي انتروبيات مطلقة S° وليست انتروبيات تكوين ΔS_f° ، وكما في المثال الاتي:



$$S^\circ = 110.67 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3-6 نظرية نيرنست الحرارية: The Nernst Heat Theorem

قام العالم نيرنست في عام 1906 بوضع نظرية سميت فيما بعد (بنظرية نيرنست الحرارية). تنص نظرية نيرنست الحرارية على:

(أن التغير بالانتروبي المصاحب للتغيرات الفيزيائية والكيميائية يقترب من الصفر عندما تقترب درجة الحرارة المطلقة من الصفر أي أن $S \rightarrow 0$ عندما

$T \rightarrow 0$ وهذا يؤدي إلى أن كل المواد الموجودة ضمن التحول منتظمة وبصورة بلورية تامة).

لغرض توضيح ما جاء بهذه النظرية دعنا نتفحص المثال التجريبي الآتي:

إذا اعتبرنا أن الانتروبي لتحول الكبريت المعيني Orthorhombic Sulfur يساوي $S(\alpha)$ وللكبريت المشوري Monoclinic Sulfur يساوي $S(\beta)$ والتي يمكن حسابها من المعلومات المتوفرة عن التغير بالانثالية والتي تساوي (-402 Jmol^{-1}) عند درجة حرارة التحول والبالغة 369 كلفن.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{trans}} &= S_{m(\alpha)} - S_{m(\beta)} \\ &= \frac{402 \text{ Jmol}^{-1}}{369} = 1.09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad 6-2$$

إن التغير بالانتروبي لكل من الكبريت المعيني والكبريت المشوري يمكن حسابها باستخدام قيم السعات الحرارية بين $T=0$ و $T=369$ كلفن وقد وجدت كالآتي:

$$S_m(\alpha) - S_m(\alpha,0) = +37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 6-3$$

$$S_m(\beta) - S_m(\beta,0) = +38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 6-4$$

وهذا يعني بأن الفرق بالانتروبي يساوي:

$$\Delta S_{\text{tran}} = S_m(\alpha,0) - S_m(\beta,0) = -1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 6-5$$

ومن المعادلات أعلاه نستنتج ما يأتي:

1- الفرق بالانتروبي المحسوب من المعلومات المتوفرة عن التغير بالانثالبية لا تختلف عن تلك التي تم حسابها باستخدام قيم السعات الحرارية.

2- إن التغير بالانتروبي نتيجة التحول يساوي تقريبا صفر وكما موضح في المعادلة الآتية:

$$S_m(\alpha\theta) - S_m(\beta\theta) \cong 0 \quad 6-6$$

وهذا ما يطابق ما جاء بالنظرية (نظرية نيرنست الحرارية).

4 درجات الحرارة الواطئة جدا : Very Low Temperatures

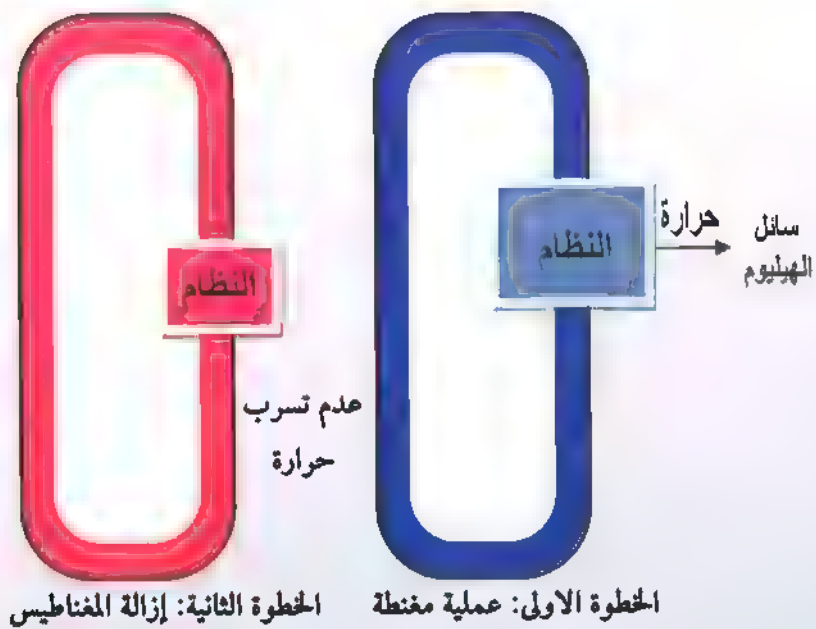
هنالك تقنيات مختلفة تم استخدامها للحصول على درجات حرارة واطئة وكانت أول التقنيات نجاحاً هو استخدام الثلجة المنزلية حيث يتم تحت ظروف معينة تضغط الغازات ثم تمدد الغازات مما يؤدي الى التبريد ونتيجة للشغل المنجز لمقاومة التجاذب المتبادل بين الجزيئات. هذا هو تطبيق لتأثير جول واثمسون.

النروجين السائل الذي يغلي عند درجة 77 كلفن والذي تم إنتاجه تجارياً باستخدام هذا الأسلوب وعند إجراء عمليات تمدد متعاقبة للغاز أولاً مع النروجين ثم مع الهيدروجين وأخيراً مع الهيليوم، حيث قام العالم الهولندي الفيزيائي هيكي اونيس (1853-1926) بتسييل غاز الهيليوم وذلك عام 1808 وبذلك تم الوصول إلى درجة حرارة أقل من واحد كلفن.

في عام 1926 قام العالمان، وكل لمفردة، بإجراء تجارب مشابهة حيث قام العالم الكيميائي الأمريكي فرانكس كايكيو (1895-1982) والعالم الكيميائي الهولندي بيترديباي (1884-1966) حيث تم إجراء تغير في درجة الحرارة خلال عمليتي مغنطة وإزالة المغنطة Magnetization and Demagnetization. يتم استخدام عناصر الأتربة النادرة حيث لها متاثرية بارامغناطيسية عالية High Paramagnetic Susceptibilities.

إن الايونات الموجبة تتصرف وكأنها مغناطيس صغير حيث أنها تتراصف عندما تتعرض للمجال المغناطيسي وبذلك كأنها في أوطأ انتروبي في هذه الحالة. وعندما نقوم بإزالة المجال المغناطيسي فإن الانتروبية تزداد.

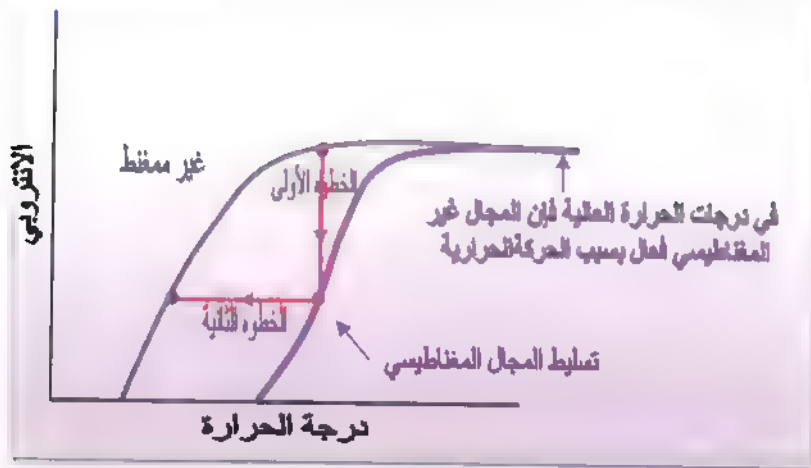
الشكل 1-6 يوضح كيفية الحصول على درجة حرارة واطئة باستخدام هذه التقنية حيث يتم وضع ملح متوازي المغناطيسية Paramagnetic مثل كبريتات الكادولينيوم المائية Gadolinium(3) sulfate octahydrate $[Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O]$ حيث كل ايون من ايونات الكادولينيوم يحتوي على الكترونات غير مزدوجة مفصولة عن الأخرى بواسطة كرات من جزيئات ماء التبلور.



شكل 1-6 الحصول على درجة حرارة واطئة بعملية المغنطة الادياباتيكية

تمثل الخطوة الأولى عملية المغنطة والثانية إزالة المغناطيس المنحني الموضح

بالشكل 6-2 يوضح اختزال درجة الحرارة بالخطوتين المذكورتين في أعلاه.



شكل 6-2 تغير الانتروبي باختلاف درجة الحرارة نتيجة لتسليط المجال المغناطيسي

عندما يوضع الملح بين قطبي المغناطيس الكهربائي ويبرد إلى درجة حرارة 1 كلفن عندها يسلط المجال المغناطيسي والحرارة الناتجة يُسمح لها بالمرور أو التحول إلى المحيط البارد والذي يمثل سائل الهيليوم وهذا هو ما يحصل بالخطوة الأولى.

في الخطوة الثانية يتم عزل النظام ويتم إزالة المجال المغناطيسي وتمثل هذه العملية استرخاء اديباتيكي Adiabatic Relaxation والتي تؤدي إلى تبريد النظام إلى درجة حرارة 0.005 كلفن.

يمكن الوصول إلى درجة حرارة قدرها 0.000001 كلفن وذلك بالاستفادة من خاصية المغناطيس النووي Nuclear Magnetic. المغناطيس النووي اصغر من المغناطيس النووي الموجود في كبريتات الكادولينيوم المائبة بحوالي 2000 مرة.

5-6 القانون الثالث للدينامية الحرارية:

Third Law of Thermodynamics

القانون الثالث للترموديناميك، كغيره من قوانين الترموديناميك تمت صياغته بعدة صيغ. وكل الصيغ تربط ما بين قيمة الانتروبي ودرجة حرارة الصفر المطلق.

إن أول تعريف لقانون الترموديناميك الثالث جاء سنة 1923م من قبل لويس ورائدال Gilbert N. Lewis and Merle Randall ونصه:

(إذا كانت الانتروبي لكل عنصر في حالة بلورية معينة صفرا بدرجة الصفر المطلق عندئذ تصبح المواد في الحالة البلورية التامة).

تشير الدراسات بأنه لا يمكن الوصول الى درجة حرارة الصفر المطلق، وبصورة عامة يمكن ان يأخذ قانون الترموديناميك الثالث الصيغة الآتية:

(لا يمكن بأية طريقة عمل مهما كانت مثالية أن تختزل درجة أي نظام لدرجة الصفر المطلق بعدد محدد من العمليات).

وكما هو الحال في قانوني الترموديناميك الأول والثاني يعد قانون الترموديناميك الثالث ناشئا من التجربة بدرجة كبيرة، أي يقود للتائج المستحصلة نفسها من التجارب المباشرة وله أيضا اسنادات نظرية متعددة. والآن يمكن تعريف قانون الترموديناميك الثالث بأبسط التعابير:

(إن الانتروبي للصلب البلوري التام لأية مادة نقية صفرا عند درجة حرارة الصفر المطلق).

يؤكد القانون الثالث للترموديناميك ان انتروبي اي نظام عند درجة الصفر المطلق يعد ثابتا محددًا ومهما، لان اي نظام من الانظمة يكون عند هذه الدرجة عند ادنى مستوى للطاقة (المستوى الارضي Ground State) ويكون بذلك في حالته البلورية التامة.

6-6 الانتروبيات المطلقة : Absolute Entropies

عندما نأخذ بنظر الاعتبار ما جاء بنظرية نيرنست الحرارية فإن الانتروبي يساوي صفر لكل مادة بلورية عند درجة حرارة الصفر المطلق وعليه فإنه من الممكن أن نحسب انتروبي المواد عند أي درجة حرارية أخرى أعلى من درجة الصفر المطلق وذلك بالتركيز على العمليات الرجوعية والتي بها يتم رفع درجات الحرارة للدرجة الحرارية التي تزيد حساب الانتروبي بها. الجدول 6-2 يتضمن قيم الانتروبي لبعض المواد عن 25°م وتحت ضغط 1 بار.

جدول 6-2 قيم الانتروبي لبعض المواد عن 25°م وتحت ضغط 1 بار

المادة	الحالة	الانتروبي $S^{\circ} / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
الكاربون	صلب (الكرافيت)	5.74
الهيدروجين	غاز	130.68
الأوكسجين	غاز	205.14
النيتروجين	غاز	191.61
ثاني أكسيد الكربون	غاز	213.60
الماء	سائل	69.91
الامونيا	غاز	192.45
الإيثان	غاز	229.60

المادة	الحالة	الانتروبي $S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
الميثانول	سائل	219.56
الايثانول	سائل	126.80
حامض الخليك	سائل	160.70
الاستلديهايد	غاز	250.30
اليوريا	صلب	104.60

إذا تمكنا من حساب الانتروبيات المطلقة لكل المواد المشتركة في التفاعل الكيميائي فمن السهولة حساب انتروبي التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta S = \sum S_{\text{product}} - \sum S_{\text{reactant}} \quad 6-7$$

الجدول 3-6 يبين المقارنة ما بين انتروبي التفاعل لبعض التفاعلات الكيميائية عند 25م° وتحت الضغط الجوي الاعتيادي المحسوب من القانون الثالث للترموديناميك وتلك التي تم الحصول عليها بالتجربة العملية.

جدول 3-6 قيم انتروبي التفاعل لبعض التفاعلات الكيميائية عند 25م°

وتحت الضغط الجوي

التفاعل	ΔS° المحسوبة من القانون الثالث $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	ΔS° المحسوبة من التجربة $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$	-57.9	-57.4
$\text{Zn}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{ZnO}_{(s)}$	-100.7	101.4
$\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$	84.8	89.45
$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	160.7	159.1

الانتروبي عند تحول الحالة (تغير الطور) عند درجة حرارة التحول

The Entropy of Phase transition at the transition temperature

يحصل تغير في الانتروبي عندما تتحول المادة من حالة إلى أخرى (من طور إلى آخر) وذلك لأن تغير المادة من حالة إلى أخرى يتبعه تغير في ترتيب جزيئات المادة. مثلاً عند تحول المادة من حالة الانجماد (الطور الصلب) إلى حالة الغليان (الطور السائل) يتغير ترتيب الجزيئات في المادة وبالتالي يتغير الانتروبي وكذلك عند تبخر المادة وتحولها من الطور السائل إلى الطور الغازي فإن الجزيئات تتباعد فيما بينها وتزداد انتروبيتها بصورة كبيرة.

إذا افترضنا وجود نظام معين في حالة اتزان مع محيطه عند درجة تحول اعتيادية Normal transition temperature (T_{tr}) حيث يوجد طوران للمادة في حالة اتزان تحت ضغط 1 جو وهذه الدرجة تساوي صفر درجة مئوية (حيث يمكن أن يوجد الثلج وسائل المادة في حالة اتزان عند هذه الدرجة تحت ضغط 1 جو) أو قد تكون هذه الدرجة (T_{tr}) تساوي 100 درجة مئوية (حيث يمكن أن يوجد سائل الماء مع بخاره في حالة اتزان عند هذه الدرجة).

إن أي عملية انتقال للحرارة بين النظام ومحيطه عند درجة حرارة الانتقال هي عملية رجوعية بين طورين، ولأن التحول يحصل تحت ضغط ثابت فإن $\Delta H_{tr} = Q$ وبذلك فإن التغير المولاري بالانتروبي للنظام يساوي:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \quad 6 - 8$$

عندما تكون حالة التحول باعثة للحرارة Exothermic $\Delta H_{tr} < 0$

كما في حالة الانجماد أو التكثيف يكون التغير بالانتروبي سالبا حسب المعادلة 6-

7 وهذا يعني بأن النظام يتحول إلى الحالة التي تكون فيها الجزيئات أكثر ترتيبا

وأكثر انتظاماً. أما إذا كان حالة التحول ماصاً للحرارة Endothermic حيث تكون $\Delta H_{tr} > 0$ كما في حالة الانصهار أو في حالة التبخر والنتيجة النهائية حسب المعادلة 6-8 سيكون التغير بالانتروبي موجباً وهذا ما يعكس تحول النظام إلى الحالة غير النظامية حيث من المؤكد بأن ترتيب النظام هو في الحالة السائلة هو أفضل منه في الحالة الغازية وترتيب النظام في الحالة الصلبة أكثر منه في الحالة السائلة.

الجدول 4-6 يبين الانتروبي القياسي لحالة الانتقال ودرجة التحول لبعض المواد والجدول 5-6 انتروبي التبخر لبعض السوائل.

جدول 4-6 الانتروبي القياسي لحالة الانتقال ودرجات

حرارة التحول لبعض المركبات $\Delta S_{tr}/JK^{-1} mol^{-1}$

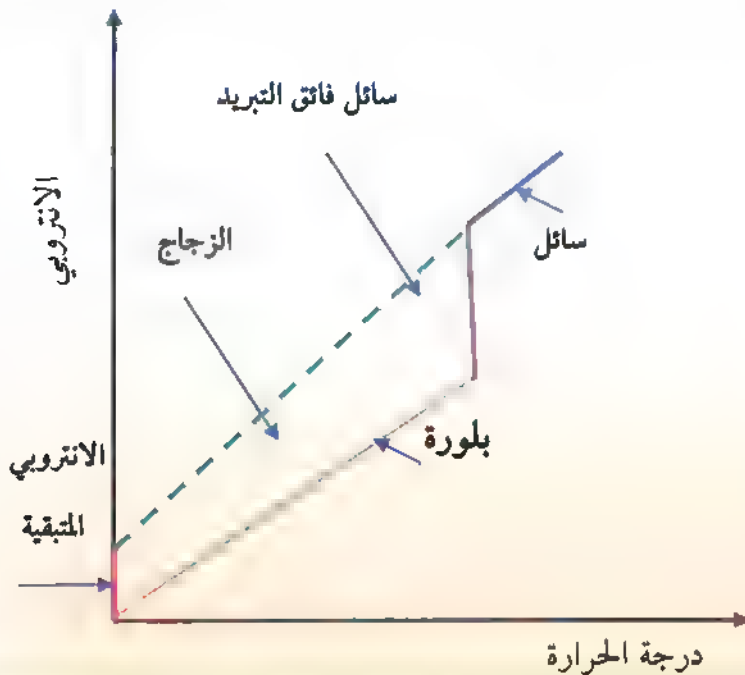
المادة	الانصهار عن (T_f)	التبخر عند (T_b)
Ar	14.17 (83.8K)	74.53(87.3K)
Br ₂	39.66 (265.9K)	88.61(332.4K)
C ₆ H ₆	38.00(278.6K)	87.19(353.2K)
CH ₃ COOH	40.4(289.8K)	61.9(391.4K)
CH ₃ OH	18.03(175.2K)	104.6(337.2K)
Cl ₂	37.22(175.2K)	85.38(239.0K)
H ₂	8.38(14.0K)	44.96(20.38K)
H ₂ O	22.00(273.2K)	109.5(373.2K)
H ₂ S	12.67(187.6K)	87.75(212.0K)
N ₂	11.39(63.2K)	75.22(77.4K)
NH ₃	28.93(195.4K)	97.41(239.7K)
O ₂	8.17(54.4K)	75.63(90.2K)

جدول 5-6 الانتروبي القياسي لتبخر بعض السوائل عند درجة الغليان الاعتيادية

$\Delta S_{vap}^{\circ}, J K^{-1} mol^{-1}$	T_b / C°	$\Delta H_{vap}^{\circ}, KJ mol^{-1}$	المادة
87.2	80.10	30.80	C_6H_6
83.7	46.25	26.74	CS_2
85.8	76.70	30.00	CCl_4
85.1	80.70	30.10	C_6H_{14}
86.7	174.00	38.60	$C_{10}H_{22}$
110.0	78.30	38.60	C_2H_5OH
87.9	-66.40	18.70	H_2S
94.2	356.60	59.30	Hg
73.2	-161.50	8.18	CH_4
104.1	65.00	35.21	CH_3OH
109.1	100.00	40.70	H_2O

6-8 الانتروبي المتبقية : Residual Entropy

هنالك حالات لا تساوي فيها الانتروبي المطلقة صفراً $S^{\circ} \neq 0$ حتى عندما عند درجات الصفر المطلق، وهذا خلاف لقانون الثرموديناميك الثالث. تعرف هذه الانتروبي بالانتروبي المتبقية Residual Entropy.



شكل 3-6 الانتروبي المتبقية

توجد مثل هذه الظاهرة في حالتين:

- 1- هنالك بعض المركبات تبقى فيها كمية من الانتروبي حتى في حالتها البلورية التامة. تعود هذه الانتروبي الى التعددية للترتيبات الجزيئية المحتملة في الحالة البلورية multiplicity of possible molecular orientations وتسمى بحالة الانحلال في المستوى الطاقى الأدنى (المستوى الأرضي) Degeneracy of the ground state.

2- نظرية نيرنست الحرارية تطبق على الانظمة في حالة الاتزان Equilibrium، والزجاج لا يوجد في حالة اتزان وله زمن استرخاء relaxation time كبير جدا، ولذلك له كمية من الانتروبي حتى عند الصفر المطلق (لاحظ الشكل 3-6).

الشكل 3-6 يبين بانه عند الحالة البلورية التامة وعند الصفر المطلق تكون قيمة الانتروبي المطلق صفرا، وهذه القيمة تزداد عند زيادة درجة الحرارة حتى في حالة بقاء المادة في الحالة البلورية. ويتضح من الشكل كذلك بان قيمة الانتروبي للسائل فائق التبريد اقل منه في حالة السائل.

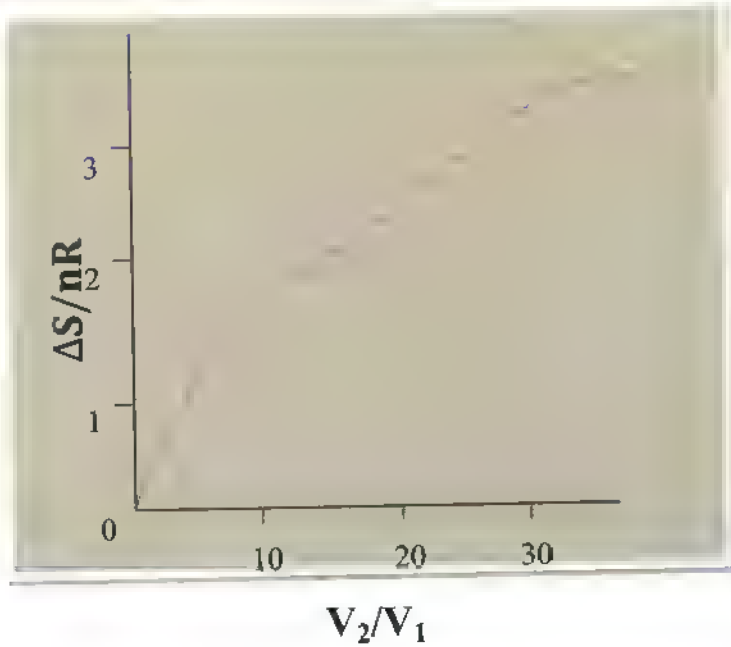
6-9 انتروبي تمدد الغاز المثالي

The entropy of a Perfect gas expansion

لقد ذكرنا سابقا بأن التغير بالانتروبي للغاز المثالي عند تمدده يتمثل حراري (تمدد ايزوثيرمي) Isothermal Expansion يمكن حسابه وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 6-9$$

حيث أن V_2 هو الحجم النهائي و V_1 هو الحجم الابتدائي للغاز. من المعلوم أن الانتروبي هي دالة حالة لأن ΔS لا تعتمد على المسار بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية لذلك فإن المعادلة 6-9 تطبق على كل الحالات سواء أكانت رجوعية أم غير رجوعية. أن اعتماد لوغاريتم الانتروبي على الحجم موضحة بالشكل 4-6.



شكل 4-6 زيادة لوجاريتم الانتروبي للغاز المثالي عند تمدد الغاز بتمائل حراري

ولكن التغير الكلي بالانتروبي يعتمد على الطريقة التي يحصل بها تمدد الغاز. إذا تمدد الغاز رجوعياً فإن التغير بالانتروبي في المحيط يجب أن يكون بقيمة بحيث تعطى التغير النهائي بالانتروبي يساوي صفر ($\Delta S_{\text{tot}} = 0$)، ولذلك فإن التغير بالانتروبي للمحيط (ΔS_{sur}) يجب أن يكون سالباً في المعادلة 6-9. أما إذا حصل التمدد بتمائل حراري غير رجوعي Irreversible Isothermal expansion حيث ان $W=0$ و $Q=0$ وعليه فإن ($\Delta U = 0$) ونتيجة لذلك ان التغير في الانتروبي الكلية ($\Delta S_{\text{tot}} = 0$) والتغير في انتروبي المحيط (ΔS_{sur}) في المعادلة 6-9 ستكون موجبة.

6-10 تغير الانتروبي مع درجة الحرارة

The Variation of entropy with temperature

تستخدم المعادلة الآتية لحساب الانتروبي عند درجة الحرارة النهائية T_2 معلومات الانتروبي عند درجة الحرارة الابتدائية T_1 وكمية الحرارة المبذولة لتغير درجة الحرارة من قيمة إلى قيمة أخرى:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad 6-10$$

المعادلة 6-10 يمكن إعادة كتابتها بالصيغة الآتية:

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad 6-11$$

بما أن أغلب التفاعلات الكيميائية يتم إجراؤها تحت ضغط ثابت ومن تعريف السعة الحرارية تحت ضغط ثابت:

$$dQ_{rev} = C_p dT \quad 6-12$$

وطالما أن النظام لا ينجز شغلا بالتمدد، لذلك فإنه تحت ضغط ثابت تكون المعادلة كما يأتي:

$$S_{(T_2)} = S_{(T_1)} + \int_1^2 \frac{C_p dT}{T} \quad 6-13$$

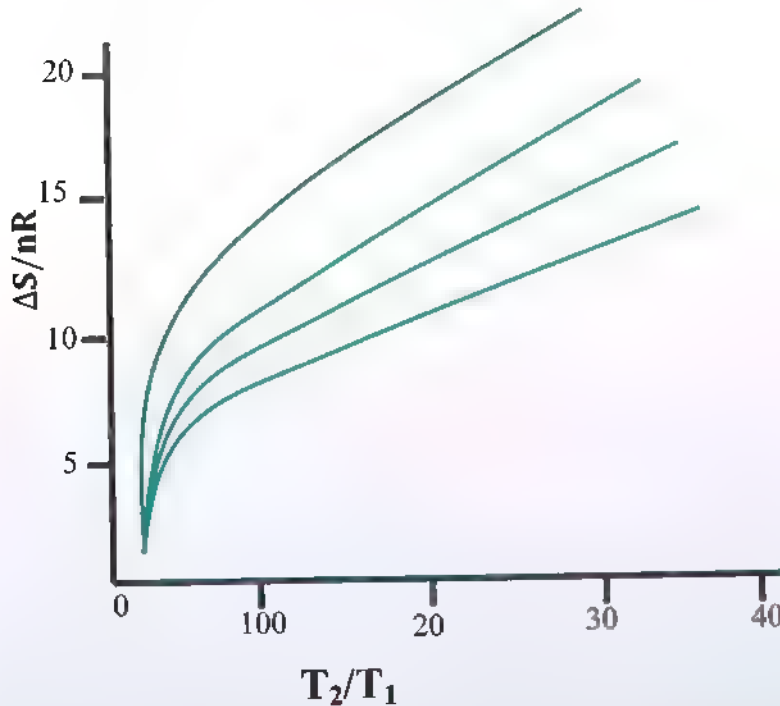
و عندما يحصل التفاعل بثبوت الحجم يمكن أن نستخدم نفس المعادلة مع استخدام C_v بدلاً من C_p عندما لا تعتمد C_p على درجة الحرارة بالمدى الحراري المستخدم في التفاعل تكون المعادلة على الشكل الآتي:

$$S_{(T_2)} = S_{(T_1)} + C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} \quad 6-14$$

$$= S_{(T_2)} + C_p \frac{T_2}{T_1} \quad 6-15$$

وبالطريقة نفسها يمكن استخدامها على التفاعلات التي تحصل عند حجم ثابت مع استخدام C_v بدلاً من C_p .

إن اعتماد لوغاريتم الانتروبي على درجة الحرارة موضحة بالشكل 5-6.



شكل 5-6 زيادة لوغاريتم الانتروبي للمادة عند تسخينها تحت حجم ثابت.

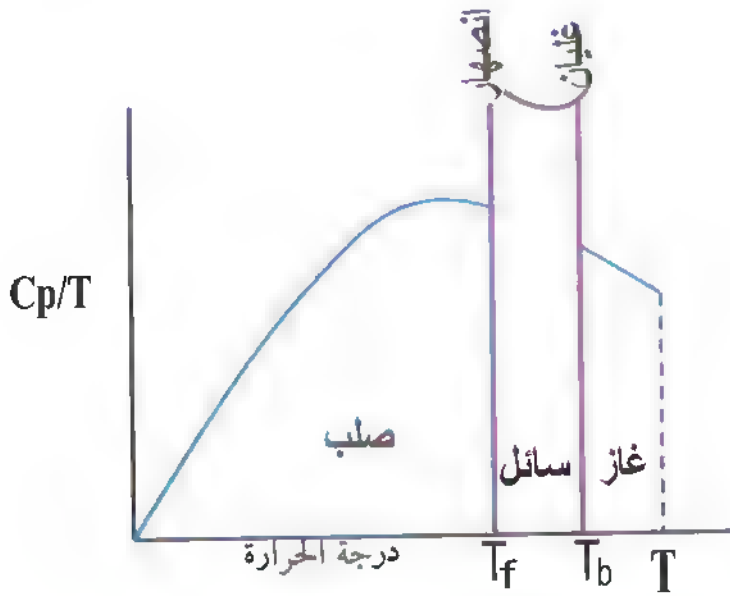
11-6 قياس الانتروبي The Measurement of Entropy

هنالك علاقة ما بين انتروبي النظام عند درجة حرارة T وانتروبي النظام عندما يكون T تساوي صفر كلفن وذلك بقياس السعة الحرارية (C_p) في

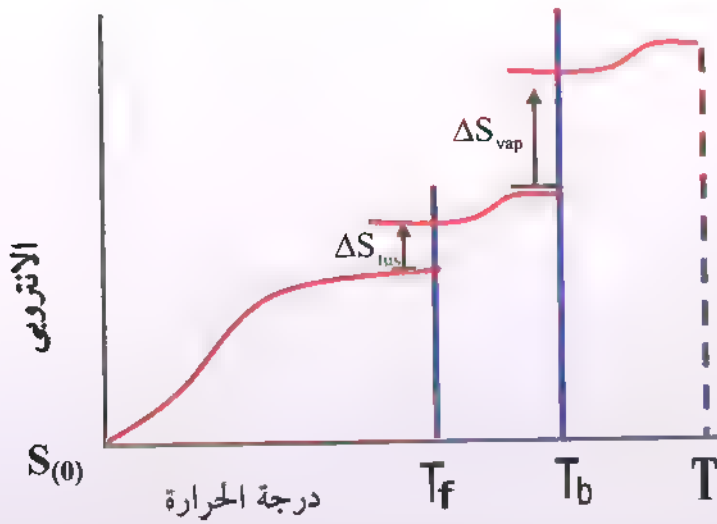
درجات حرارية مختلفة و إيجاد قيمة التكامل للمعادلة 6-14 مع وجوب إضافة انتروبي تحول الحالة $(H_{trs}/T_{trs} \Delta)$ لكل تحول بالطور بين درجة الحرارة $T=0$ والدرجة الحرارية التي نرغب بقياس الانتروبي عندها فمثلاً إذا كانت لدينا مادة تنصهر عند T_i وتغلي عند T_b فإن الانتروبي لها عند درجة حرارية أعلى من درجة غليانها يمكن إيجادها حسب المعادلة الآتية:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_f} \frac{C_{p(s)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p(l)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p(g)} dT}{T} \quad 6-16$$

جميع حدود المعادلة 6-16 يمكن حسابها مسعرياً عدا الحد $S_{(0)}$ وكذلك يمكن حساب قيمة التكاملات أما من الرسم أو بحسابها من أعداد متعدد الحدود Polynomial للمعلومات المتوفرة لدينا ثم القيام بتكامل تحليل متعدد الحدود كما موضحة بالشكلين 6-6 و 7-6 على التوالي. إن المساحة تحت المنحنى الموجودة في رسم C_p/T مقابل T هو قيمة التكامل المطلوب هنالك عملية بديلة لحساب المساحة تحت المنحنى وذلك برسم C_p مقابل $\ln T$.



شكل 6-6 تغير C_p/T مع درجة الحرارة



شكل 6-7 الانتروبي يساوي المساحة تحت المنحنى مضافا إليها انتروبي حالة الانتقال

12-6 القانون الرابع للترموديناميك The Fourth of Thermodynamics

ظهرت أول فكرة للقانون الرابع للترموديناميك عام 1937 وقد طرح الفكرة العالم الألماني ويذر نيرنست Waither Nernst حيث ذكر ذلك عالم الكيمياء الفيزيائية الانكليزي كيثسيدر Keithesaidar في جامعة أكسفورد. وبقيت فكرة القانون الرابع تتأرجح ما بين القبول والنقد والرفض، وقد أوضح العالم الفيزيائي الأمريكي بيترلاندزبيرك Peter Landsberg عام 1990 فكرة طريفة وهي (إذا كان هنالك ثلاثة أشخاص وراء تطور وصياغة القانون الأول للترموديناميك وهم هلمهولتز وماير وجول Helmholtz و Mayer و Joule وهنالك شخصين وراء صياغة وتطوير القانون الثاني للترموديناميك وهم كلازيوس وكارنوت Carnot و Clausius في حين كان هنالك شخص واحد صاغ القانون الثالث وهو العالم نيرنست Nernst ولذلك لا يوجد شخص يتمكن من صياغة القانون الرابع للترموديناميك) تبدو فكرة هذه الأرقام طريفة ولكنها لا تنطبق إطلاقاً على قانون الصفر للترموديناميك.

هنالك عدة صيغ للقانون الرابع للترموديناميك، والصيغة الأكثر تداولاً هي صيغة جورج جنسون S. E. Joergenson وتنص على:

(إذا تعرض النظام إلى دفق من الإكسيرجي Exergy فإن النظام سيتجه للابتعاد عن الاتزان الترموديناميكي).

إذا كان هنالك أكثر من مسار يمكن أن يسلكه النظام للابتعاد عن الاتزان الترموديناميكي فإن النظام سيسلك المسار الأطول أي بمعنى آخر المسار الذي يقلل من استهلاك الإكسيرجي أو المسار الأكثر ترتيباً.

تعرف الإكسيرجي للنظام الترموديناميكي Exergy of Thermodynamic



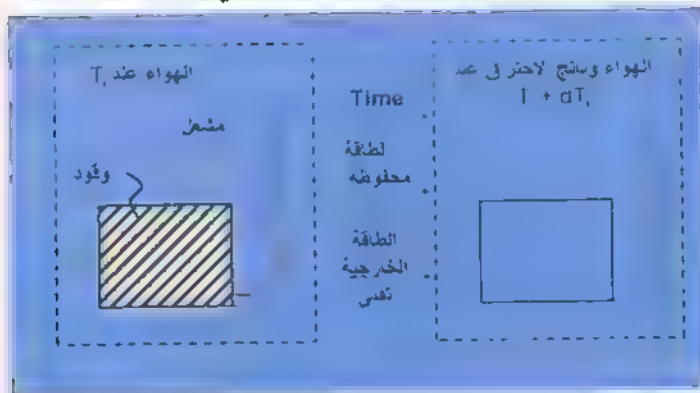
System بانها أقصى شغل نظري مفيد يمكن الحصول عليه عندما يتجه النظام إلى الاتزان الترموديناميكي التام مع المحيط الترموديناميكي عندما يكون اتصال النظام مع هذا المحيط فقط.

يمكن حساب هذه الطاقة وفق المعادلة الآتية:

$$E_{\text{sys}}^{\text{TH}} = (U - U_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad 6 - 17$$

يمكن كذلك أن تمثل الإكسرجي اكبر شغل مفيد ينجز من قبل النظام خلال عملية اتجاه النظام غير المتزن إلى حالة الاتزان الترموديناميكي مع مستودع الحرارة، عندما يكون المحيط هو المستودع فان الإكسرجي تمثل الطاقة الكامنة للنظام التي تسبب هذا التغير للوصول إلى الاتزان الترموديناميكي مع المحيط، وعند وصول النظام والمحيط (المستودع الحراري) إلى حالة الاتزان فان الإكسرجي تساوي صفر. الشكل 6-8 يوضح العلاقة ما بين الطاقة والإكسرجي.

الطاقة والاكسرجي



الاكسرجي

شكل 6-8 العلاقة ما بين الطاقة والإكسرجي

تختلف الإكسيرجي عن طاقة النظام حيث أن الإكسيرجي يمكن أن تبنى لأنها تعبر عن كمية الشغل القصوى التي يمكن أن تؤخذ من النظام الفيزيائي أثناء تبادل المادة والطاقة مع مستودع كبير يكون كمرجع. هذا الشغل الكامن قد يكون بسبب القوة أو درجة الحرارة أو درجة عدم الانتظام. هنالك كمية محددة من الطاقة في الكون وهذه الكمية لا تبنى ولا تستحدث وفق القانون الأول للثرموديناميك فإن كمية الإكسيرجي تنقص بصورة ثابتة خلال أي عملية فيزيائية تحدث في الكون.

الإكسيرجي مفيدة لقياس كفاءة عمليات تحول الطاقة. إن كفاءة الإكسيرجي تساوي النسبة ما بين الطاقة الناتجة والطاقة الداخلة.

تستخدم بعض المصادر الأمريكية كلمة الوفرة أو التوفر Availability للتعبير عن الإكسيرجي exergy ويمكن توضيحها بصورة مبسطة كما يأتي:

إذا كانت لدينا طاقة كهربائية مخزونة في بطارية فإن قابلية تحولها إلى شغل تساوي حوالي 100% أما إذا كانت نفس الكمية من الطاقة مخزونة على شكل حرارة (Q) فإن قابلية تحولها إلى شغل لا تتجاوز 10% وهذه القيمة هي الإكسيرجي أو الوفرة لكل منهما.

امثلة الفصل السادس

مثال 6-1: اذا علمت بان السعة الحرارية بثبوت الحجم لمول واحد من الالمنيوم عند درجة حرارة اقل من 50 كلفن تساوي :

$$a = 2.48 \times 10^{-5} \text{ J}$$

احسب قيمة $S(T)$ وقيم الانتروبي عند درجة حرارة 10 كلفن و 1 كلفن وقارن بين النتيجةين.

$$S_{(T)} = \int_0^T \frac{C_v(T') dT'}{T'} = \int_0^T \frac{(aT' + bT'^3) dT'}{T'} = aT + \frac{b}{3} T^3$$

$$S_{(K)} = 1.35 \times 10^{-3} \times 1 + \frac{1}{3} \times 2.48 \times 10^{-5} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ J/K}$$

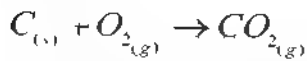
عند الدرجات الحرارية المنخفضة تعود الانتروبي الى حركة بعض الالكترونات.

$$S_{(10K)} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}^2 \times 10K + \frac{1}{3} 2.48 \cdot 10^{-5} \text{ J/K}^4 \times 10^3 K^3 = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

اغلب كمية الانتروبي عند هذه الدرجة تعود الى الاهتزازات الموجودة في الشبكة البلورية.

$$\frac{S_{(1K)}}{k_B} = \frac{1.35 \cdot 10^{-3}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 10^{20} \quad \frac{S_{(10K)}}{k_B} = \frac{2.18 \cdot 10^{-2}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 1.6 \cdot 10^{21}$$

مثال 6-2: احسب الانتروبي القياسية لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكربون اذا علمت ان الانتروبيات القياسية لغاز ثاني اوكسيد الكربون وصلب الكربون والاكسجين تساوي 213.60 و 5.74 و 205.0 جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ على التوالي.

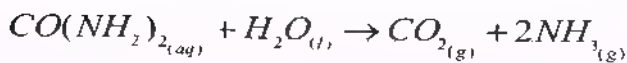


$$S_f^\circ = S_{product}^\circ - \sum S_{reactant}^\circ$$

$$S_f^\circ = S_{CO_{2(g)}}^\circ - [S_{C_{(s)}}^\circ + S_{O_{2(g)}}^\circ]$$

$$S_f^\circ = 213.60 - [5.74 + 205.0] \\ = -2.86 \text{ JK}^{-1}$$

مثال 6-3: تحلل اليوريا بوجود الماء حسب المعادلة الاتية:



ما هو التغير بالانتروبي القياسي لهذا التفاعل عندما يتفاعل مول واحد من اليوريا مع الماء. الانتروبيات القياسية للمواد المتفاعلة والناجمة كما يأتي:

$S^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	المادة
173.68	$CO(NH_2)_{2(aq)}$
69.90	$H_2O_{(l)}$
213.43	$CO_{2(g)}$
192.32	$NH_{3(g)}$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{product}} - \sum S^\circ_{\text{reactant}}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (S^\circ_{\text{CO}_2} + 2S^\circ_{\text{NH}_3}) - (S^\circ_{\text{CO(NH}_2)_2} + S^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) \\ &= [(213.43 + 2(192.32)) - [173.68 + 69.90]] \\ &= 354.51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

مثال 4-6: السعة الحرارية لغاز الهيدروجين بوحدة جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ كما في المعادلة الآتية:

$$C_p = 27.2 + 0.0038 T$$

احسب مقدار التغير بالانتروبي عندما يتم تسخين مول واحد من الهيدروجين من 200 كلفن الى 500 كلفن.

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \\ &= (27.2 + 0.0038 T) \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{27.2}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} 0.0038 dT \\ &= 27.2 \times 2.30310 \log \frac{500}{200} + 0.0038 (500 - 200) \\ &= 26.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

مثال 5-6: جد مقدار التغير بالانتروبي للعملياتين الآتيتين.

أ- تحول الثلج في درجة حرارة الصفر المئوي الى ماء عند نفس الدرجة:

ب- تحول ماء بدرجة 100°م الى بخار عند نفس الدرجة. علما ان الحرارة اللازمة لانصهار الثلج وتبخر الماء تساوي 334 و 2424 كيلو جول كغم⁻¹.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{أ-}$$

$$\Delta S = \frac{334}{273.15} = 1.22 \text{ kJ K}^{-1} \text{g}^{-1}$$

$$\Delta S = 1.22 \times 18 = 21.96 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{2424}{373.15} = 6.5 \text{ kJ K}^{-1} \text{g}^{-1} \quad \text{ب-}$$

$$-605 \times 18 = 117 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

الفصل السابع

CHAPTER SEVEN

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

الفصل السابع

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

Introduction	1-7 مقدمة
States of Matter	2-7 حالات المادة
Theory of Liquids	3-7 نظرية السوائل
Macroscopic Comparison of Gases Liquids and Solids	4-7 المقارنة العيانية بين الغازات والسوائل والمواد الصلبة
Changes of States and Changes in Enthalpies	5-7 تغيرات الحالة والتغير بالإنثالبية
General Properties of Liquids	6-7 الخواص العامة للسوائل
Surface Tension	6-7 1- الشد السطحي
Viscosity	6-7 2- اللزوجة
Intermolecular Forces	7-7 قوى التجاذب بين الجزيئات
Liquid Crystals	7-8 البلورات السائلة
Examples	أمثلة

الفصل السابع

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

1-7 مقدمة: Introduction

الحالة السائلة هي إحدى حالات المادة الأربعة، الصلبة والسائلة و الغازية والبلازما (البلازما هي الحالة الرابعة للمادة وتختلف عن الحالات الأخرى كون أن الإلكترونات فيها تكون منفصلة تماماً عن النوى، وبذلك فإنها مزيج من الشحنات الموجبة والشحنات السالبة وتكون نسبتها عند سطح الأرض قليلة جداً ولكن معظم الكون يتكون من البلازما وتستخدم في مجالات الصناعات الإلكترونية وفي مصابيح النيون).

الحالة السائلة هي الحالة الوحيدة التي تربط ما بين قابليتها على الانسياب وقوة الترابط والتي منشؤها قوى التجاذب بين جزيئات السائل. إن هذا الترابط بين هاتين الخاصتين أدى إلى استخدامات واسعة للسوائل في مجالات الحياة المختلفة. إن أبسط تعريف للمادة السائلة هو أنها المواد التي تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولكن ليس بالضرورة أن تملؤه (كما هو الحال في الحالة الغازية).

7-2 حالات المادة: States of Matter

الشكل 1-7 يوضح تأثير درجة الحرارة على تحول المادة من حالة إلى أخرى، فعند الدرجات الحرارية العالية جداً نرى انفصال الإلكترونات عن النوى لتكوين حالة البلازما وعند الدرجات الحرارية الواطئة نرى تكون الحالة الصلبة، حيث تكون الدقائق فيها مرتبة بمواقع ثابتة.



شكل 7-1 تغير حالة المادة مع درجة الحرارة

وتكون قريبة جدا من بعضها البعض. في الحالة الغازية تكون الذرات او الجزيئات المكونة لها غير مرتبة ولها الحرية الكاملة بالتحرك ضمن الفراغات الكبيرة الموجودة بينها.

مكونات الحالة السائلة تكون اكثر ترتيبا من الدقائق المكونة للحالة الغازية ولكنها اقل ترتيبا من دقائق الحالة الصلبة. ترتيب الدقائق في الحالة السائلة غير منتظم وتكون في الدقائق او مجموعة الدقائق حرة الحركة نسبيا بالنسبة لبعضها البعض.

نظرية السوائل : Theory of Liquids

لا يمكن القول أن هناك نظرية محددة للسوائل يمكن أن تكون شاملة ودقيقة وإن نظرية السوائل تعطي قناعات قليلة جداً بالمقارنة بنظرية الغازات أو البلورات.

إن تعبير نظرية السوائل قلما يستخدم في الكتب العلمية وعليه يمكن الاستنتاج أن هناك نظريات عديدة للسوائل وإن معظم خصائص السوائل تمت دراستها وتعريفها من الفرضيات الخاصة بالقوى الذرية الداخلية وإن الطاقات التي تحسب في السوائل غالباً ما تكون نتيجة للتأثيرات المتبادلة بين الأزواج الذرية أو الجزيئية Pair Interactions وبمعنى آخر أنه في حالة وجود ثلاث ذرات أو أكثر في حالة تقارب من بعضها في سائل كثيف فإن طاقة النظام تحسب على أساس مجموع الطاقات الناتجة عن أخذ الذرات على شكل أزواج وبهذا تهمل القوى الناتجة ما بين الأجسام الثلاثة أو أكثر.

إن تعبير النظرية الثنائية للسوائل يعني المحاولة للوصول إلى تعبير رياضي وفيزيائي لجميع خواص السوائل (مثل الاتزان والانتقال والخصائص المجهرية والخصائص الظاهرية)، وهذا التعبير مبني على أساس التقريبات الثنائية أو المزدوجة، لكن عند تطبيقها وجد بأن هناك صعوبات كثيرة وأساسية في حالة استخدام هذا التقريب للحصول على قيم عددية دقيقة لمعظم هذه الخصائص، ويمكن الاستنتاج إن هذه النظرية لم تؤد المطلوب منها على أكمل وجه خاصة عند تطبيقها للتنبؤ بالنتائج التجريبية لإيجاد معاملات الانتشار واللزوجة لذي

يجب استخدام تعبيرات تقريبية أخرى مبنية على نماذج أخرى فضلاً عن استخدام النظرية الثنائية.

إن هذه النماذج يمكن استخدامها لغرضين هما:

- 1- للحصول على تعبيرات رياضية لكميات فيزيائية.
 - 2- للحصول على فرضيات عديدة للعمليات التي تظهرها هذه التعبيرات.
- هناك ثلاثة مجاميع من النظريات المهمة تخص السوائل وهي:
- 1- نظريات الشبكة Lattice Theories: وهي نظريات تعد خواص السائل قريبة جداً من الحالة الصلبة.
 - 2- نظريات الميكانيك الإحصائي Statistical Mechanics Theories وهي نظريات تعتمد كلياً على مبادئ الميكانيك الإحصائي.
 - 3- نظريات المحاكاة بالحاسوب: Computer Simulation Theories وهي نظريات تعتمد على المحاكاة بالحاسوب لحركة أعداد كبيرة من جزيئات السائل.

7-4 المقارنة العيانية بين الغازات والسوائل والمواد الصلبة

Macroscopic Comparison of Gases Liquids and Solids

يبين الجدول 7-1 مقارنة عيانية بين الحالات الغازية والسائلة والصلبة حيث يلاحظ الفرق الكبير مابين خواص السوائل مع خواص المواد

الغازية والصلبة في الشكل والحجم وكذلك قابليتها على الإنضغاط وقابليتها على السريان.

جدول 7-1 المقارنة العيانية بين الحالات الغازية والسائلة والصلبة

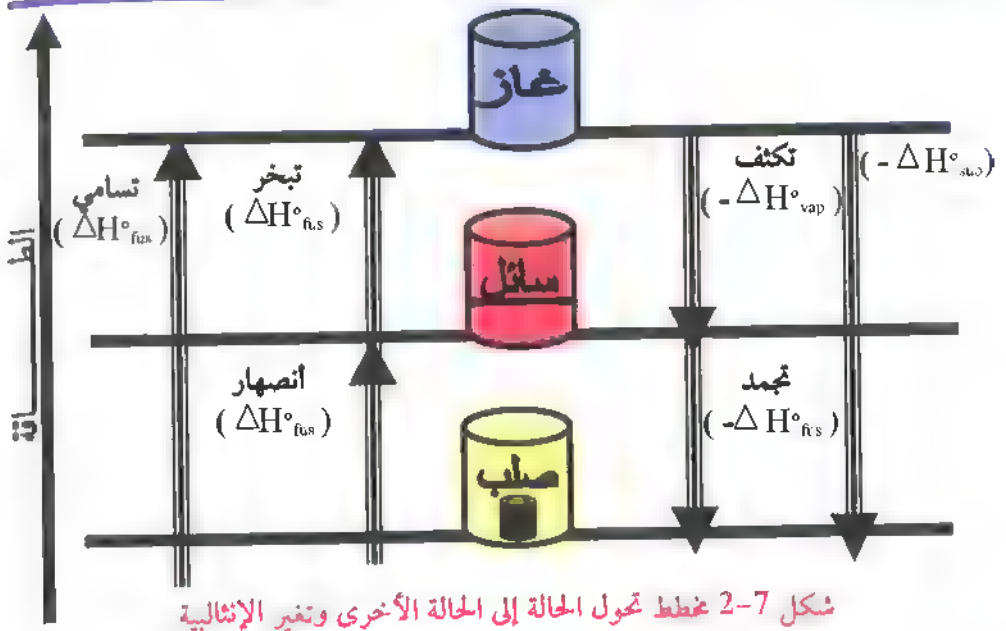
الحالة	الشكل والحجم	القابلية على الإنضغاط	القابلية على السريان
الغازية	تأخذ شكل وحجم الإناء الذي توضع فيه	عالية جداً	عالية جداً
السائلة	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولها حجم ثابت	قليلة جداً	معتدلة
الصلبة	لها شكل ثابت وحجم ثابت	معدومة	معدومة

7-5 تغيرات الحالة والتغير بالإنثالبية:

Changes of States and Changes in Enthalpies

يوضح المخطط المبين بالشكل 7-2 العلاقة ما بين تحول الحالة السائلة إلى الحالة الغازية أو إلى الحالة الصلبة وكذلك التحول ما بين الحالتين الصلبة والغازية والتغير بالإنثالبية الذي يرافق هذا التحول.

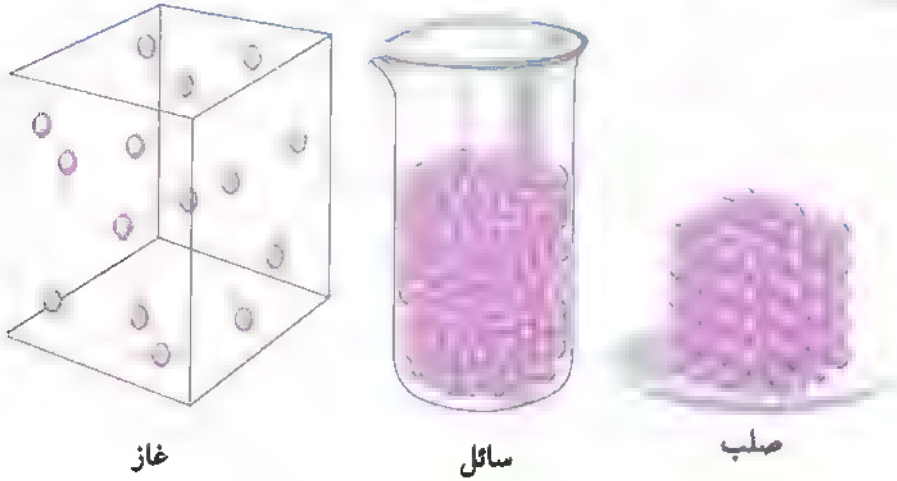
تتحول السوائل إلى غاز بعملية التبخر Vaporization كذلك يمكن أن تتحول إلى الحالة الصلبة بعد أن تنخفض درجة حرارتها إلى حد معين وتسمى بعملية التجمد Freezing ويصاحب العمليتين تغير بالإنثالبية ويلاحظ أن قيمة ΔH تكون موجبة عند تحول المادة السائلة إلى الحالة الغازية في حين أن قيمتها سالبة عند ما تتحول الحالة السائلة إلى مادة صلبة.



6-7 الخواص العامة للسوائل General Properties of Liquids

للسوائل خصائص عديدة تميزها عن حالات المادة الأخرى ويمكن تلخيص هذه الخصائص بما يأتي:

- 1) القابلية على الإنضغاط: السوائل غير قابلة للإنضغاط وهي بذلك تختلف عن الغازات ولا يحدث تغير كبير في حجم السوائل عند تسليط الضغط عليها حتى لو كان الضغط كبير (1000 جو)، ويعزى ذلك حسب تفسير النظرية الحركية إلى أن كمية الفراغ المسموح به بين جزيئات السوائل صغيرة جداً، وعليه فإن أية محاولة لضغط السائل تقابل بالمقاومة وذلك لتنافر السحابات الإلكترونية للجزيئات المتجاورة. لاحظ الشكل 3-7.



شكل 7-3 قابلية السوائل على الانضغاط

(ب) الحجم: تحافظ السوائل على أحجامها فعند وضع 100 سم³ من سائل في أي أناء فإن حجمه لا يتغير عكس الغازات التي تشغل حجم الإناء الذي توضع فيه بسهولة ويعزى ذلك إلى قوة التجاذب الكبيرة نسبياً الموجودة بين جزيئات السائل.

(ج) الشكل: ليس للسوائل شكل معين وإنما تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه وتفسر نظرية الحركة ذلك بعدم وجود مواقع محددة بالنسبة للجزيئات حيث أن جزيئات السائل قادرة على الإنزلاق فوق بعضها لكي تشغل مواقع ذات أقل طاقة حركية ممكنة.

(د) الانتشار: تنتشر السوائل ببطء في حين أن الانتشار في الغازات يكون سريعاً وذلك لأن جزيئات السائل لا تتحرك لمسافات بعيدة قبل تصادمها بالجزيئات المجاورة لأن معدل المسار الحر بين هذه الجزيئات قصير ومن ثم

فإن جزيئة السائل تعاني من اصطدامات كثيرة جداً (تقدر بالبلايين) عند إنتقالها من جهة الإناء إلى جهته الأخرى.

هـ) التبخر: تبخر السوائل حيث أن جزيئات السائل ذات طاقة حركية كبيرة لدرجة تكفي للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات السائل ويمكنها الهروب والتحول إلى الحالة الغازية.

يمكن دراسة الخواص العامة للسوائل في مجالين رئيسيين يتعلقان بوضع السائل، حيث الخصائص العامة للسوائل يمكن دراستها في حالة السكون وكذلك يمكن دراسة خصائصها في حالة الحركة وعليه سنسلط الضوء على هذين المجالين.

و- الشد السطحي Surface Tension

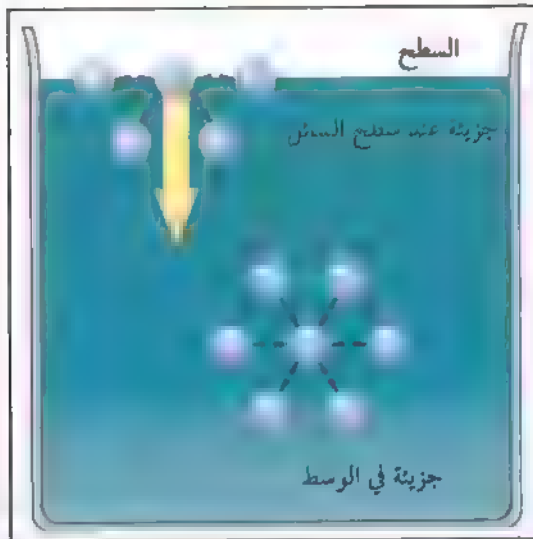
ز- اللزوجة Viscosity

نظراً لأهمية خاصية الشد السطحي واللزوجة سيتم شرحها بشيء من التفصيل المبسط.

6-7- الشد السطحي: Surface Tension

تمثل هذه الخاصية مظهر التجاذب بين جزيئات السائل. إن جزيئات السائل الموجودة وسط السائل تتجاذب مع الجزيئات المجاورة لها بكافة الإتجاهات (لاحظ الشكل 7-4) في حين أن الجزيئات الموجودة على سطح السائل والتي هي في تجانس مع الحالة البخارية فإنه من الناحية العلمية لا توجد أي قوى تجذبها نحو الأعلى ولكن هناك جزيئات مجاورة لها تجذبها نحو الأسفل لذلك تتكون قوة شد سطحي تجعلها تماسك بقوة أعلى من تماسك الجزيئات الموجودة عند حافة

الكأس الزجاجية، وتجعلها تتحمل أجساماً على السطح أعلى من كثافتها بكثير. وجود ظاهرة الشد السطحي تفسر ما موضح بالشكل 5-7 حيث نلاحظ طفو الحشرات على سطح الماء. عند زيادة المساحة السطحية تزداد أعداد الجزيئات عند السطح ولغرض حصول ذلك لابد من إنجاز شغل. في هذه الحالة تكون للسطح زيادة من طاقة كيبس Gibbs Energy مقارنة بالجزيئات الداخلية للسائل. أن وحدات الطاقة على وحدة السطح هي $(Nm^{-1} - Kgs^{-2} = Jm^{-2})$. أن هذه العلاقة التي تمثل زيادة طاقة السطح عن وحدة المساحة هي عبارة عن قوة على وحدة الطول.



شكل 7-4 قوى التجاذب بين جزيئات السائل



5-7 طفو الحشرات على سطح الماء

يتميز الماء بأن له أعلى مقدار للشد السطحي عند مقارنته بالسوائل المعروفة (عدا الزئبق) ويتضح ذلك عندما نحاول ملأ قديم من الماء إلى ما فوق حافته حيث ستلاحظ أن الماء يعلو بشكل محدب فوق حافة القديم.

من الشرح أعلاه يمكننا أن نستنتج بأنه يمكن أن يعرف الشد السطحي للسائل: بأنه يمثل القوة على سنتيمتر من السطح والتي تقام (أو تقابل) التمدد بالمساحة السطحية (حيث تميل السوائل إلى تبني الأشكال التي تقلل من مساحتها السطحية).

أوضح الطبيب الفيزيائي توماس يونك عام 1805 بأن سطوح السوائل تتصرف وكأنها أغشية (أغلفة) تتمدد فوق السوائل، يمكن ملاحظة ذلك بوضوح في فقاعة الصابون Soap bubble حيث أنها وبسبب شد هذا الغشاء تبدو وكأنها

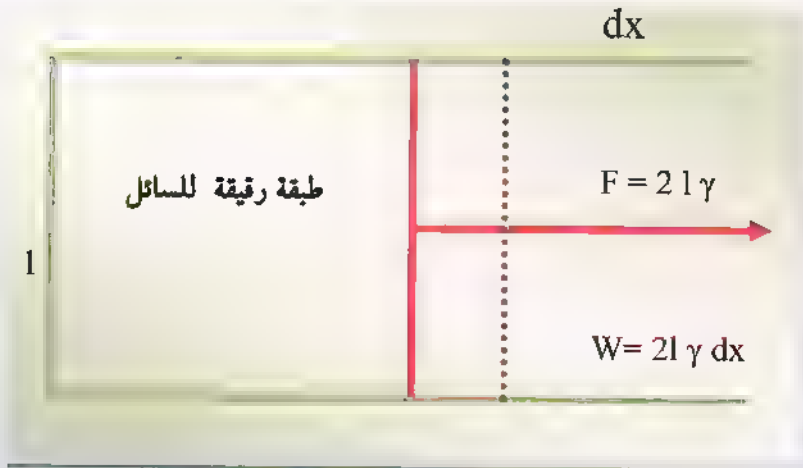
كروية. غالباً ما تكون الفقاعات الصغيرة لأي سائل على شكل كرة أما الكبيرة فأنها تتسطح بسبب وزنها.

يوضح الشكل 6-7 طريقة بسيطة تستخدم لحساب الشغل اللازم لتكون طبقة رقيقة من السائل Liquid film عندما يتم رفع سلك بطول l من سائل بحيث يقوم بسحب الطبقة الرقيقة للسائل (مثل الطبقة الرقيقة لفقاعة الصابون) بارتفاع h . فإن لهذه الطبقة الرقيقة وجهان لذلك فإن الطول الكلي للطبقة الرقيقة (Liquid film) يساوي $2l$. إن القوة اللازمة لتمدد هذه الطبقة F تتناسب طردياً مع الطول الكلي:

$$F \propto 2l \quad 7-1$$

$$F = \gamma 2l \quad 7-2$$

أي ثابت التناسب الطردي (γ) هو الشد السطحي Surface Tension.

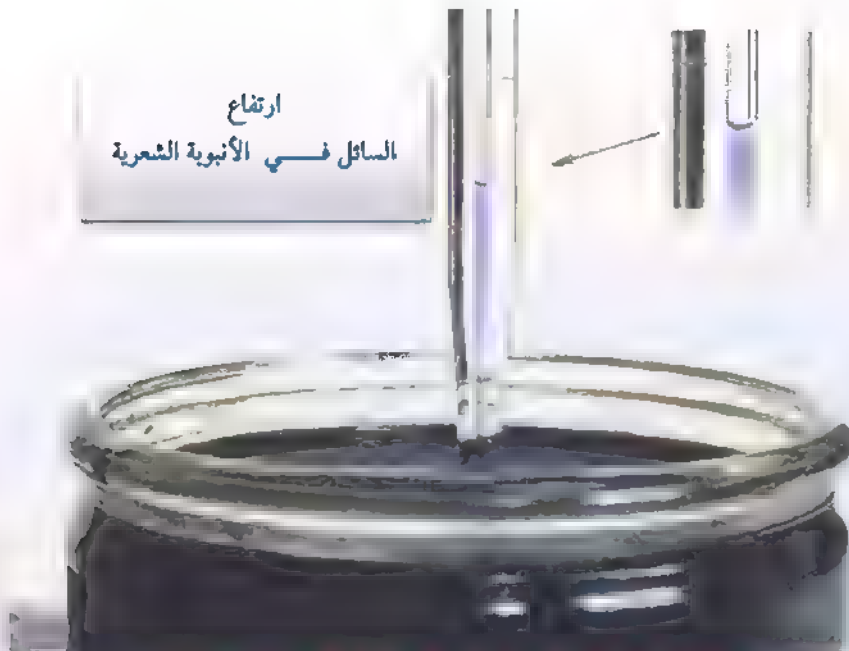


شكل 6-7 نموذج لحساب الشغل المنجز لتكوين طبقة رقيقة من السائل عندما يتم رفع سلك سحب السطح بارتفاع h

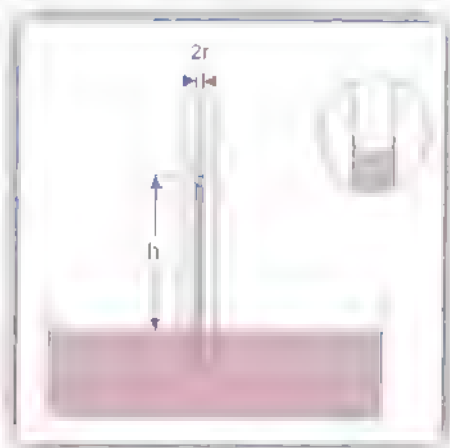
إذا قمنا بتحريك الطبقة الرقيقة لمسافة dx فإن مساحة جانبي الطبقة ستزداد بمقدار $2l dx$ ويكون الشغل المنجز يساوي $2l y dx$ أن نسبة الشغل المنجز إلى الزيادة بالمساحة السطحية يساوي:

$$\frac{\text{الشغل المنجز}}{\text{الزيادة بالمساحة السطحية}} = \frac{2l y dx}{2l dx} = y \quad 7-3$$

هناك طرق عديدة لحساب الشد السطحي. ومن أبسط هذه الطرق وأكثرها شيوعاً هي طريقة إرتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية Capillary - rise method. الشكل 7-7 يوضح إرتفاع السائل الملون في الانبوبة الشعرية. والشكل 8-7 يوضح طريقة قياس الشد السطحي عند غمر انبوبة شعرية بصورة عمودية في حوض السائل المراد حساب شده السطحي.

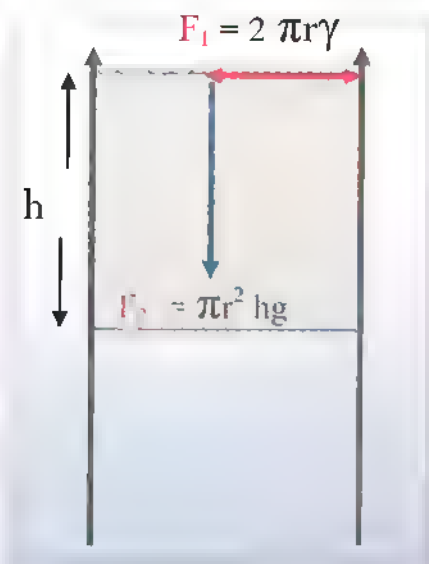


شكل 7-7 إرتفاع السائل الملون في الانبوبة الشعرية



شكل 7-8 ارتفاع السوائل في الأنوبة الشعرية

إذا كان السائل من النوع الذي يبيل (يرطب) الزجاج عند ملامسته له وبصورة تامة فإن الزاوية وهي الزاوية المحصورة بين السطح المحدب (meniscus) وسطح السائل تساوي صفراً (لاحظ الشكل 7-9).



شكل 7-9 القوى المؤثرة في حالة كون السائل يبيل الزجاج بصورة تامة

إن القوى F_1 ستؤثر إلى الأعلى وهي تساوي الشكل السطحي مضروباً بطول الإتصال ما بين حافة السائل والأنبوبة (هذا الطول يساوي $2\pi r\gamma$) وعليه فإن:

$$F_1 = 2\pi r\gamma \quad 7-4$$

حيث أن g يساوي التعجيل الأرضي عند الاتزان تكون:

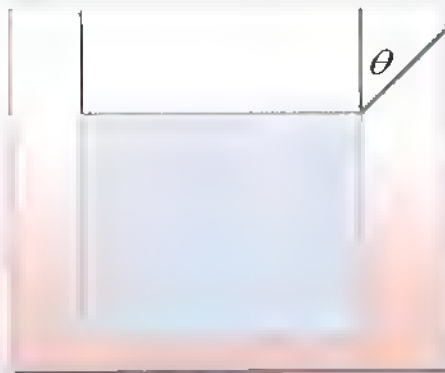
$$F_1 = F_2 \quad 7-5$$

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 \rho h g \quad 7-6$$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2} \quad 7-7$$

في حالة أن السائل الموجود داخل الأنبوبة لا يرطب (لا يبلل) الزجاج بصورة كاملة كما في الشكل 7-10 فإن الزاوية θ لا تساوي صفر وعليه فإن المعادلة 7-7 ستكون على الشكل الآتي:

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta} \quad 7-8$$



شكل 7-10 السائل لا يبلل الزجاج بصورة تامة

يتضمن الجدول 2-7 قيم الشد السطحي لبعض السوائل عند 293 كلفن ونلاحظ من الجدول بأن قيمة الشد السطحي للماء هي أعلى قيمة مقارنة بالسوائل الأخرى المعروفة عدا الزئبق (كما ذكرنا سابقاً). الزئبق له أعلى قيمة للشد السطحي وهي تساوي 472.00×10^{-11} جول متر² وهي أكبر من قيمة الشد السطحي للإيثانول بحوالي 20 مرة.

جدول 2-7 قيم الشد السطحي لبعض السوائل عند 293 كلفن

الشد السطحي γ (Nm^{-1} أو Jm^{-2})	المركب
28.88×10^{-3}	البنزين
27.00×10^{-3}	رابع كلوريد الكربون
22.80×10^{-3}	الإيثانول
18.40×10^{-3}	الهكسان
472×10^{-3}	الزئبق
22.60×10^{-3}	الميثانول
72.75×10^{-3}	الماء

الجدول 3-7 يتضمن قيم للشد السطحي لبعض السوائل المعروفة عند درجات حرارية مختلفة. نلاحظ بأن الشد السطحي للسوائل يقل عندما ترتفع درجة الحرارة. أن الشد السطحي لسوائل المعادن وكذلك المنصهرات الملحية أعلى بكثير من الشد السطحي للمركبات العضوية السائلة، فمثلاً أن الشد السطحي للزئبق عند درجة حرارة 273 كلفن تساوي 0.480 جول متر² في حين أن قيمة الشد السطحي لمنصهر الفضة عند 1073 كلفن تساوي 0.8 جول متر².

جدول 7-3 الشد السطحي لبعض السوائل عند درجات حرارية مختلفة

الشد السطحي $\times 10^3 \text{ (J m}^{-2}\text{)}$						درجة الحرارة / K
الماء	رابع كلوريد الكربون	البنزين	نايتروبنزين	فينول	حامض الخليك	
75.64	29.00	31.60	46.40	24.00	24.50	273
71.97	26.10	28.20	43.20	21.80	27.10	298
67.91	23.10	24.00	40.20	19.80	24.60	323
63.56	20.20	21.90	37.3	-	22.00	348

الشكل 7-11 الاختلاف بين إرتفاع الماء والزئبق في الأنابيب الشعرية بسبب ظاهرة التوتر السطحي.



ب



أ

شكل 7-11 ارتفاع السوائل في الانابيب الشعرية أ- الزئبق ب- الماء

يلاحظ أن سطح الماء في الأنبوبة الشعرية يكون منحنياً وتتجه حافتا المنحنى نحو الأعلى في حين أنه في حالة الزئبق يكون هذا الإنحاء باتجاه الأسفل، تعود هذه الظاهرة إلى الاختلاف بين قوى التلاصق Adhesive Forces وقوى التماسك Cohesive Forces. في الماء تكون قوى التلاصق (وهي القوى التي

تحصل بين جزيئات الماء والزجاج) أكبر من قوى التماسك (وهي القوى التي تربط جزيئات الماء مع بعضها)، إما في الزئبق فإن قوى التماسك أكبر من قوى التلاصق لذلك يكون اتجاه المنحني فيها نحو الأسفل.

من التطبيقات المهمة لظاهرة التوتر السطحي (غير ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية) إضافة مواد تزيد من التوتر السطحي للأقمشة أثناء معالجتها مما يجعلها قادرة على تقليل البلل كما يتم إضافة بعض المواد التي تقلل من التوتر السطحي لمعجون الأسنان أثناء تحضيره لأن ذلك يؤدي إلى انتشار المادة الفعالة على سطح الأسنان ويؤدي ذلك إلى فعالية أكبر لمعجون الأسنان في التنظيف.

2-6-7 اللزوجة Viscosity

تعبر اللزوجة عن قوى الاحتكاك بين جزيئات المائع ويمكن أن تعرف بأنها مقاومة السائل للأنسياب و تقاس اللزوجة بوحد بواز (Poise) (البواز يساوي دايين ثا سم²) وسميت كذلك نسبة إلى العالم الفرنسي بوازلي الذي وضع المعادلة الرياضية التي يتم تعيين معامل اللزوجة المطلقة وذلك عام 1844م حيث وجد العالم بوازلي أن معدل أنسياب الماء خلال أنبوبة شعرية يتناسب طردياً مع الضغط ومع القوة الرابعة لنصف قطر الأنبوبة الشعرية وعكسياً مع طول الأنبوبة وحسب المعادلة الآتية:

$$\eta = \frac{\pi t p r^4}{8 L V} \quad 7 - 9$$

حيث أن η يعبر عن معامل اللزوجة و V حجم السائل الذي يتناسب خلال الأنبوبة الشعرية التي طولها L ونصف قطرها r خلال زمن t .
إن القياس الكمي للزوجة المطلقة باستخدام المعادلة 7-9 صعب جداً وبمحااجة إلى دقة عالية جداً، لذلك يتم عادة قياس اللزوجة النسبية. أن اللزوجة

النسبية تعني قياس لزوجة السائل بالنسبة إلى سائل يكون معامل لزوجته معروف وعادة ما يستخدم معامل لزوجة الماء (معامل لزوجة الماء يساوي 10×10^{-3} بوز عند 293 كلفن).

الشكل 12-7 يوضح الجهاز المستخدم في قياس اللزوجة Viscometer حيث يتم فيه قياس الزمن الذي يستغرقه أنسياب حجم معين من سائل تكون معامل لزوجته معروفة وكذلك قيم قياس الزمن الذي يستغرقه السائل المراد تحديد معامل لزوجته وباستخدام المعادلة 7-9 يتم قياس معامل اللزوجة للسائل وكما يأتي:

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 P_1 t_1}{8LV} \quad 7-10$$

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 P_2 t_2}{8LV} \quad 7-11$$

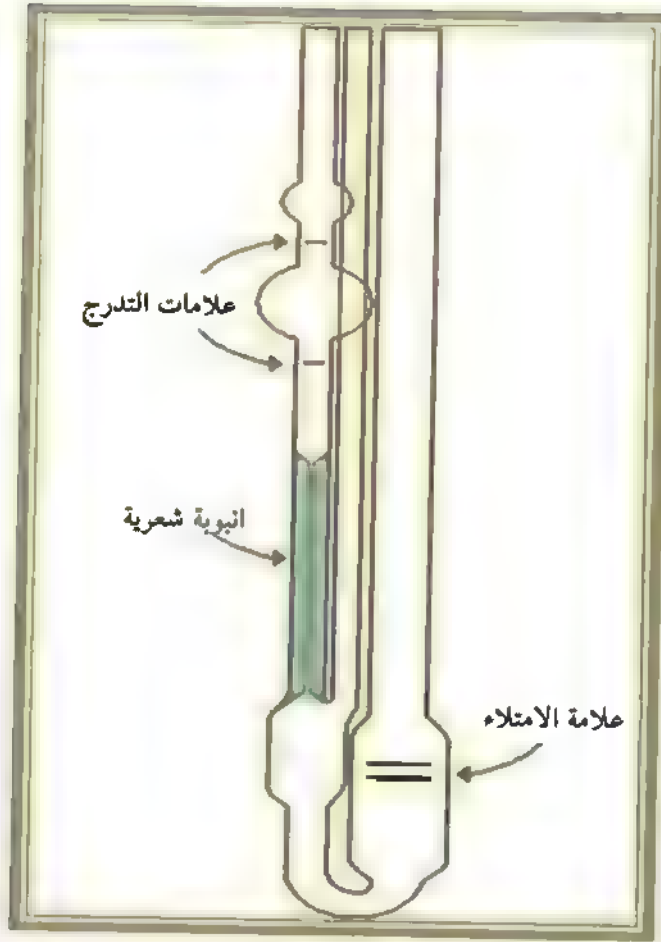
حيث أن η_1 يمثل معامل لزوجة السائل المعروف لدينا و η_2 معامل لزوجة السائل المراد قياس معامل لزوجته، وبذلك فإن:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} \quad 7-12$$

حيث أن P_1 و P_2 يمثلان الضغط الهيدروستاتي لعمود السائل الأول والثاني على التوالي. بما أن الضغط الهيدروستاتي يتناسب طردياً مع كثافة السائل لذلك فإن المعادلة 12-7 تحوّر على الشكل الآتي:

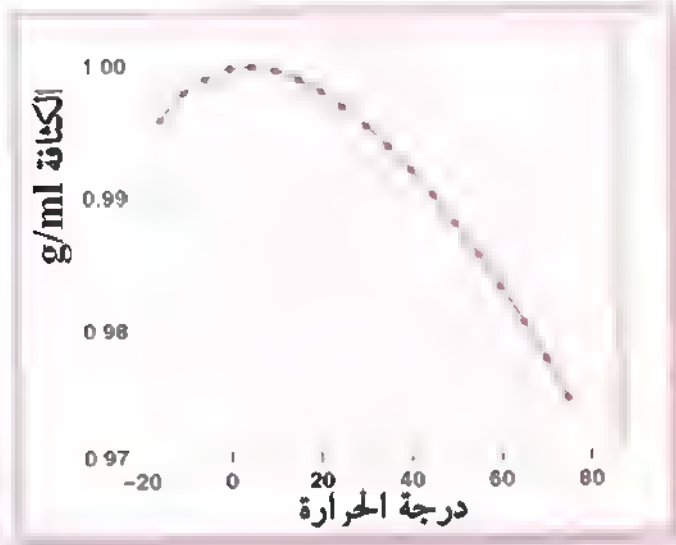
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad 7-13$$

حيث أن ρ_1 و ρ_2 تمثلان كثافة السائل الأول والثاني على التوالي و t_1 و t_2 الزمن اللازم لانسياب السائلين الأول والثاني على التوالي.



شكل 7-12 جهاز قياس اللزوجة

من المعلوم بأن كثافة السائل تتأثر بتغير درجة حرارته، ولكن هذا التغير يعد قليلاً جداً عندما تتم مقارنته بتغير لزوجة السائل مع درجة الحرارة. كثافة الماء تنخفض بنسبة 0.27 % عند رفع درجة حرارته من 283 كلفن إلى 303 كلفن حيث أن كثافته تنخفض من 0.99973 غم سم⁻³ إلى 0.99707 غم سم⁻³ بين الدرجتين الحراريتين المذكورين، في حين أن لزوجة الماء تنخفض من 10×0.7975 بواز عند 283 كلفن إلى 10×0.7975 بواز عند 303 كلفن وبذلك فإن نسبة الانخفاض تعادل 39٪، وهذه النسبة كبيرة جداً عند مقارنتها بنسبة الانخفاض بالكثافة بين نفس الدرجتين الحراريتين. الشكل 7-11 يبين تغير كثافة الماء مع درجة الحرارة.



شكل 7-13 تأثير درجة الحرارة على الكثافة

تتغير كثافة الماء باختلاف درجات الحرارة بطريقة معقدة لا تشابه ما يحصل للمواد الأخرى. نلاحظ من الشكل 7-13 حصول زيادة بالكثافة عند ارتفاع درجة الحرارة (عند درجات الحرارة التي تقل عن الصفر المئوي) لحين وصولها

إلى الكثافة العظمى عند 3.98°C . عند رفع درجة الحرارة فوق 3.98°C نلاحظ حصول اختزال بالكثافة نتيجة للتمدد الطبيعي للسائل. إن المسافات البينية في الثلج تؤدي إلى أن تكون كثافة الثلج أقل من الماء وهذا ما يفسره طفو الثلج فوق الماء السائل. إن هذه الظاهرة (ظاهرة أن يكون الصلب أقل كثافة من السائل) خاصة بالماء فقط دون المواد الأخرى ولولا هذه الظاهرة لهلكت الأحياء المائية الموجودة في البحيرات خاصة أثناء فصل الشتاء عند وصول درجة الحرارة إلى الصفر المئوي.

الجدول 4-7 يتضمن قيماً لتغير لزوجة الماء مع درجة الحرارة ما بين 273-323 كلفن. الجدول 5-7 يتضمن قيم اللزوجة لبعض السوائل المعروفة عند 239 كلفن.

جدول 4-7 تغير لزوجة الماء مع درجة الحرارة

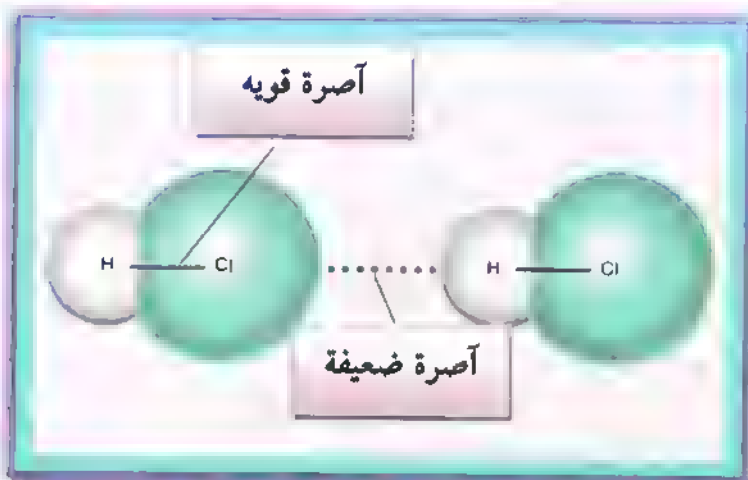
اللزوجة / بواز	درجة الحرارة / K
10787×10^{-2}	273
1.519×10^{-2}	278
1.307×10^{-2}	283
1.139×10^{-2}	288
1.002×10^{-2}	293
8.904×10^{-3}	298
7.975×10^{-3}	303
6.529×10^{-3}	313
5.468×10^{-3}	323

جدول 5-7 قيم معامل اللزوجة لبعض السوائل عند 293 كلفن

المادة	اللزوجة
الماء	1.002×10^{-2}
ثاني أكسيد الكربون	7.100×10^{-4}
البيتان	2.400×10^{-3}
الكليسرول	15
الكلوروفوم	5.800×10^{-3}
رباعي كلوريد الكربون	9.700×10^{-3}
البروموفورم	2.000×10^{-2}

7-7 قوى التجاذب بين الجزيئات : Intermolecular Forces

يجب التمييز بين نوعين من القوى التي تخص الجزيئات، فهناك قوى تربط مكونات الجزيئة مع بعضها البعض، وتسمى هذه القوى بالقوى البينية Intramolecular Forces، اما النوع الاخر فهي القوى التي تربط الجزيئات مع بعضها البعض، وتسمى بقوى التجاذب بين الجزيئات Intermolecular Forces. القوى البينية اقوى بكثير من قوى التجاذب بين الجزيئات، فمثلا ان قوة الأصرة ما بين الهيدروجين والكلور في حامض الهيدروكلوريك تساوي 431 كيلو جول مول⁻¹ مقابل 16 كيلو جول مول⁻¹ لقوى الأصرة بين جزيئات الحامض (لاحظ الشكل 7-14). عندما تنصهر المادة او تتبخر فان القوى التي تربط ما بين الجزيئات هي التي تتعرض للانكسار وعند التكثيف تتكون هذه الأواصر ولا علاقة للأواصر البينية بما يحصل في هذه العمليات.



شكل 7-14 الأصرة التساهمية والأصرة البينية لحامض الهيدروكلوريك

الجدول 7-6 يوضح المقارنة ما بين قوى الأواصر المختلفة.

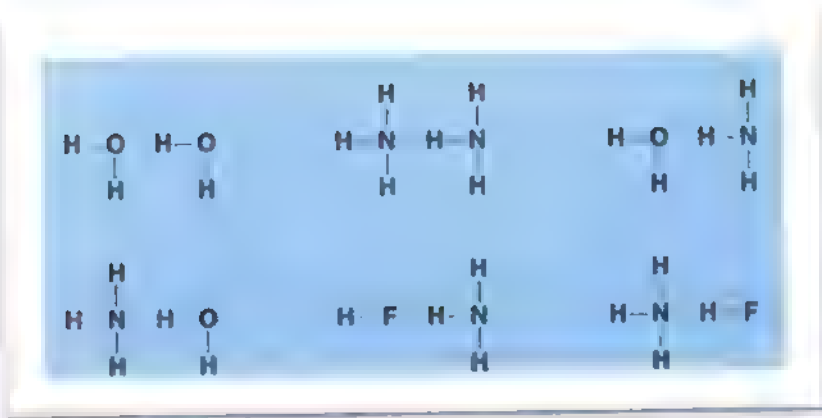
جدول 7-6 مقارنة ما بين طاقات الأواصر المختلفة

الطاقة / كيلو جول مول ⁻¹	نوع الاصرة
300- 600	ايونية Ionic
200-400	تساهمية Covalent
20-40	هيدروجينية Hydrogen- bond
10-20	ايون- ثنائي القطب Ion- Dipole
1-5	ثنائي القطب - ثنائي القطب Dipole- Dipole
0.05- 2	ثنائي القطب اني - ثنائي القطب مستحث Instantaneous Dipole-Induced Dipole

ولأهمية الأواصر بين الجزيئات وتأثيرها على خواص السوائل سيتم التعرف على طبيعة كل نوع من أنواع قوى التجاذب بين الجزيئات وباختصار.

أولاً: الأواصر الهيدروجينية: Hydrogen Bonds

يعبر عن الأصرة الهيدروجينية بأنها نوع خاص من أنواع تداخل ثنائي القطب - ثنائي القطب، والذي يحصل بين ذرة الهيدروجين في قطب مثل O-H أو N-H أو F-H والسالبية الكهربائية لذرة الأوكسجين أو النيتروجين أو الفلور. الشكل 7-15 يوضح أنواع الأصرة الهيدروجينية التي تحصل ما بين جزيئات السائل نفسه أو سائل مع سائل آخر.



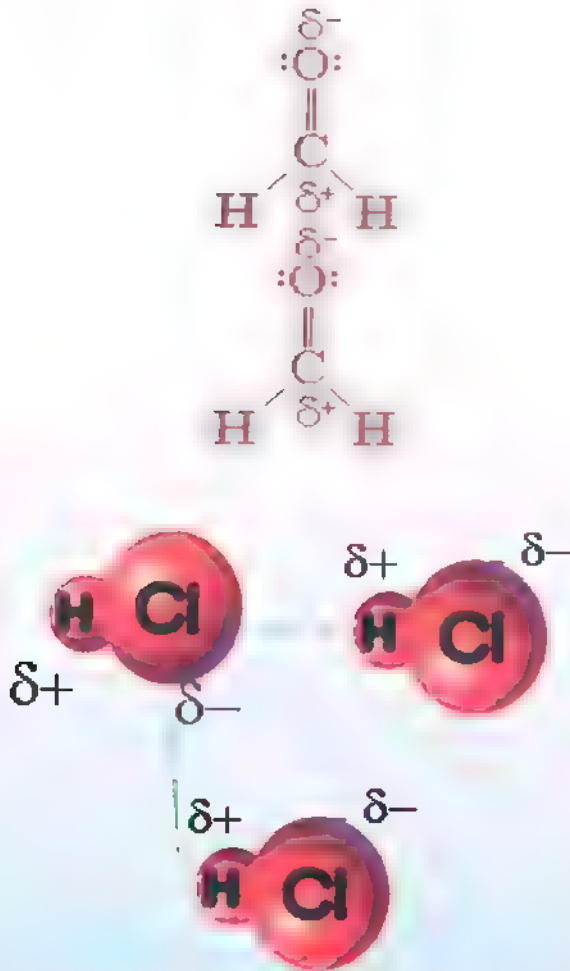
شكل 7-15 تكون الأصرة الهيدروجينية

ثانياً: قوى فاندرفالز: Van der Waal's Forces

تحصل عادة قوى فاندرفالز بين الجزيئات المتعادلة وتشمل ما يأتي:

1- قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب: Dipole- Dipole Forces

تحصل بين جزيئين قطبيين. في الجزيئات التساهمية القطبية هنالك مناطق غنية بالالالكترونات ومناطق اخرى غير ذلك. المناطق الغنية بالالالكترونات (حيث تكون الشحنة عندها سالبة)، تتجاذب مع المناطق الفقيرة بالالالكترونات في الجزيئة المجاورة، حيث تكون الاشارة موجبة. تتراوح قيمة هذه القوى ما بين 5-25 كيلو جول مول⁻¹. الشكل 7-16 يوضح هذا النوع من القوى.



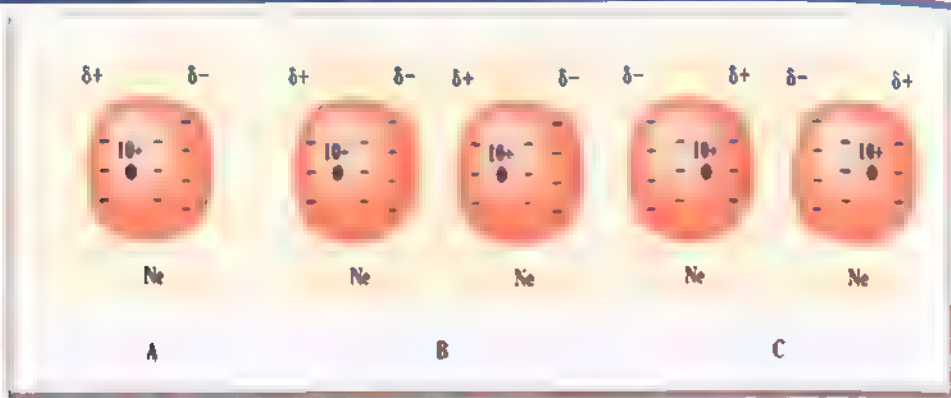
شكل 7-16 قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب

2- قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب المستحث Dipole - Induced dipole

تحصل بين جزيئة قطبية واخرى غير قطبية. يتولد هذا النوع من القوى نتيجة للتوزيع غير المتناظر في جزيئة قطبية نتيجة لوقوعها في المجال الكهربائي للجزيئات الاخرى مما يؤدي إلى حصول تشوه في توزيع الالكترونيات داخل هذه الجزيئة. عند اقتراب هذه الجزيئة من اخرى غير قطبية، يؤدي إلى نشوء عزم ثنائي القطب المستحث في الذرة او الجزيئة المجاورة. هذا النوع من القوى يفسر قابلية ذوبان الغازات الخاملة في الماء. ان جزيئة الماء القطبية يمكن ان تستحث ذرة الزينون القريبة منها مما يؤدي إلى نشوء قطب مستحث لذرة الغاز.

3- قوى لندن: London forces

تسمى كذلك قوى تشتيت لندن London dispersion forces. تحصل بين جميع أنواع الجزيئات، وهي القوى الوحيدة التي تحصل بين الجزيئات غير القطبية. تنشأ هذه القوى نتيجة لحصول انحراف في التوزيع المنتظم للشحنات داخل الذرة او داخل الجزيئة. الشكل 7-17 يوضح خطوات نشوء قوى لندن، حيث نلاحظ وجود انحراف في توزيع الشحنات داخل الذرة وتجمعها في مكان اكثر من آخر مما يؤدي إلى ظهور ثنائي قطب داخل الذرة نفسها. ان اقتراب ذرة من هذا النوع من ذرة اخرى يؤدي إلى ظهور عزم ثنائي القطب (ولو انه ضعيف ولكنه مؤثر). يظهر هذا التشوه كذلك بصورة واضحة في ذرات الجزيئات ثنائية الذرة مثل النتروجين والهيدروجين.

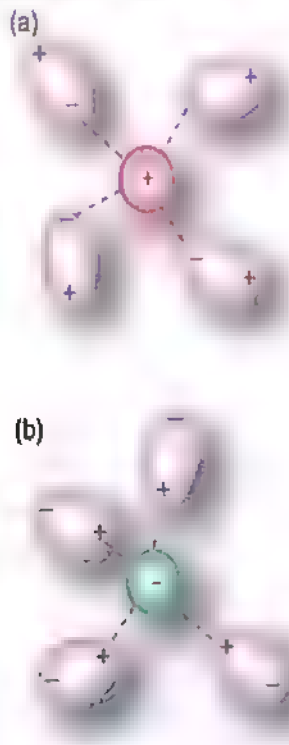


شكل 7-17 نشوء قوى لندن

ثالثاً: تجاذب ايون - ثنائي القطب: Ion- Dipole attraction

في هذا النوع من الأواصر يحصل ترابط ما بين الايون الموجب او السالب مع ثنائي القطب، فعندما يتم إذابة ملح الطعام في الماء فان الايون الموجب للصوديوم والايون السالب للكلور يحاطان بجزيئات الماء.

ان قيمة القوة الكلية في هذا النوع تتناسب طردياً مع الشحنة وعكسياً مع قطر الايون. الشكل 7-18 يوضح هذا النوع من الترابط.



شكل 7-18 اصرة ايون- ثنائي القطب (a) ايون الصوديوم و b ايون الكلور محاطة بجزيئات الماء

7-8 البلورات السائلة : Liquid Crystals

يمكن تعريف البلورات السائلة بأنها جزيئات منسقة بشكل قضبان ولها القابلية على الإنسياب كالسوائل ولها صفات مشتركة ما بين الحالتين الصلبة والسائلة.

تتكون هذه الحالة عند صهر بعض المركبات الصلبة حيث أنها تمر بهذه الحالة قبل تحولها إلى الحالة السائلة الاعتيادية. وقد اكتشفت هذه الحالة أول مرة

من قبل العالم النمساوي رييتزر وذلك عام 1888م. حيث أن بلورات بنزوات الكولسترول النقية لوحظت بأنها تتحول إلى حالة سائلة معكرة عند درجة حرارة 154م قبل تحولها إلى الحالة السائلة الرائقة عند درجة حرارة 178م°. أن تشابه بعض صفات البلورات السائلة مع السوائل واختلافها عن السوائل في بعض الخصائص الضوئية دعت الكثيرين من العلماء إلى دراستها بصورة تفصيلية ونتيجة لهذه الدراسات وجد أنها وسطية تختلف عن حالات المادة الأخرى ولذلك فقد سماها بعض العلماء بالطور الوسطي.

إن مصطلح البلورات السائلة والحالة الوسطية والسائل البلوري جميعها مرادفات لوصف تجمع الجزيئات وبيان ترتيبها والتي تشابه الحالة البلورية تقريباً وبالوقت نفسه تتمتع بخاصية الموائع ولهذا يمكن أن تكون هي الحالة الخامسة للمادة والمكملة لحالات المادة الثلاث وهي الصلبة والسائلة والغازية والبلازما ضمن درجات الحرارة الاعتيادية.

يمكن تصنيف البلورات السائلة إلى صنفين في ضوء نشوئها وهما:

1- البلورات السائلة الترموتروبية Thermo Tropic وتظهر هذه الأطوار الوسطية نتيجة للتغير بدرجة الحرارة، وحسب التنظيم الجزيئي فأنها تنقسم على ثلاثة أطوار وسيطة ورئيسة هي:

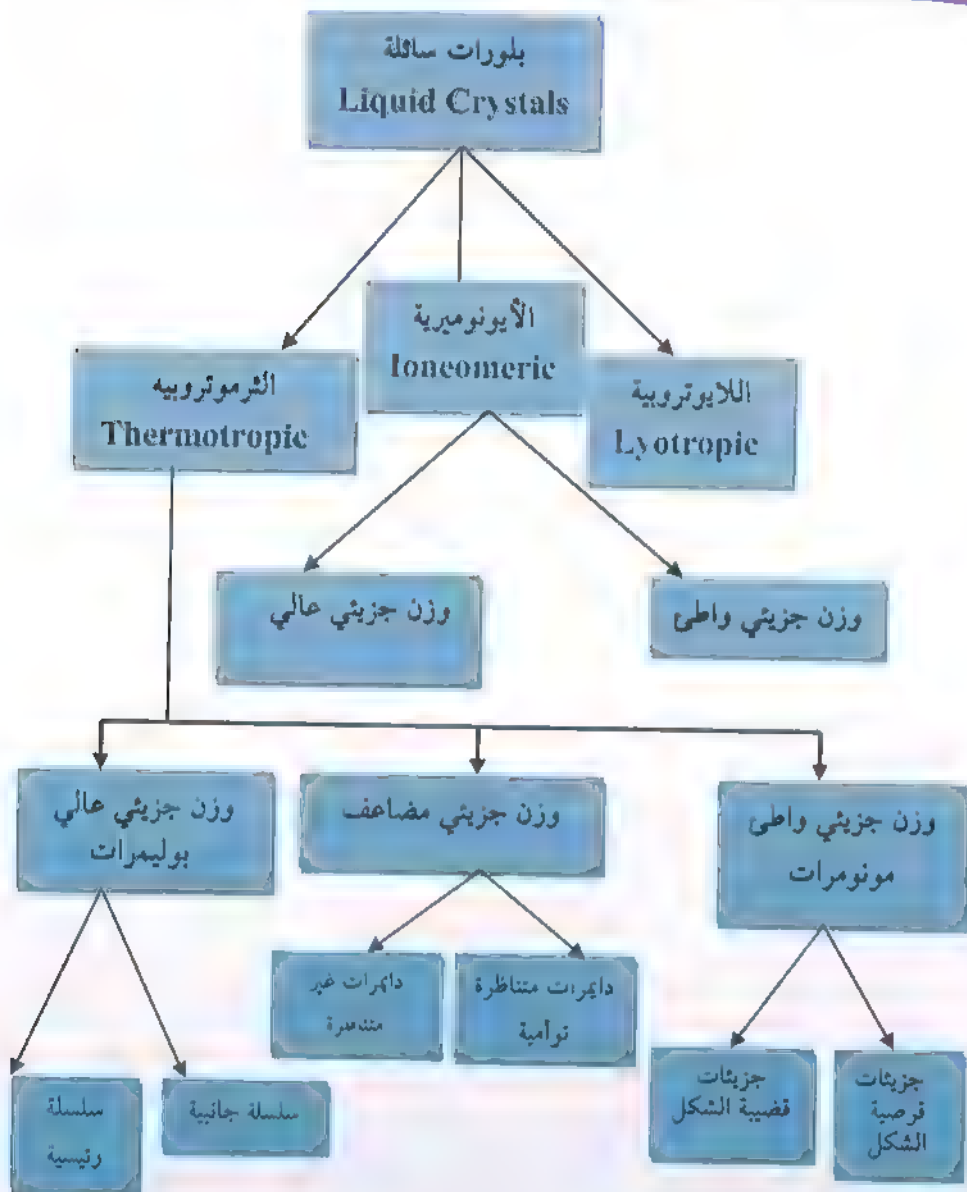
أ- الطور النيماتى (الخيطي) Nematic Phase

ب- الطور الكوليستيري Cholesteric Phase

ج- الطور السمكتي (الصابوني) Smectic Phase.

2- البلورات السائلة اللايتروبية Lyotropic وتظهر هذه الأطوار الوسيطة نتيجة لإذابة بعض المركبات في مذيب مناسب، ويكون تركيز هذه المركبات وطبيعة التجاذب فيما بينها وبين المذيب هي العوامل المؤثرة في الانتقال من طور إلى طور آخر وتعد الأغشية الاحيائية والمحلول المائي للصابون أمثلة على هذا النوع من البلورات السائلة.

3- البلورات السائلة الايونوميرية Ionemeric وهي نوعان منها ذات وزن جزيئي صغير وأخرى لها وزن جزيئي كبير. بينت دراسات حديثة أجريت في الثمانينات أنه بالإمكان تصنيف البلورات السائلة والمعروفة الى الآن حسب كيفية نشؤها ووزنها الجزيئي وكما في المخطط الآتي (شكل 7-19).



شكل (7-19) مخطط أنواع البلورات السائلة

أمثلة الفصل السابع

مثال 7-1: وصفت أنبوبة شعرية قطرها 0.21 ملم في سائل كثافته 0.79 غم سم³. ارتفع السائل داخل الأنبوبة الشعرية الى ارتفاع 6.30 سم. احسب الشد السطحي للسائل.

$$\gamma = \frac{hr\rho g}{2}$$

$$\gamma = \frac{6.30 \times 0.0105 \times 0.79 \times 980}{2}$$

$$\gamma = 25.6 \text{ dynes cm}^{-1}$$

مثال 7-2: الى أي حد يمكن ان يرتفع السائل في انبوبة شعرية قطرها 0.01 ملم، تم وضعها في سائل كثافته 1.30 غم سم³. الشد السطحي للسائل يساوي 0.065 نيوتن م⁻¹.

$$\gamma = \frac{hr\rho g}{2}$$

$$h = \frac{2\gamma}{r\rho g}$$

$$h = \frac{2 \times 2 \times 0.065}{10^{-5} \times 1.30 \times 10^3 \times 9.8} = 2.04 \text{ m}$$

مثال 7-3: ما هو الضغط اللازم لمنع الماء من الارتفاع بانبوبة شعرية قطرها 10⁻⁴ سم عند 25 م° وضغط 1 جو.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2(71.97 \times 10^{-3})}{(0.5 \times 10^{-6}) 101325} = 2.84 \text{ atm}$$

مثال 4-7: عند إجراء تجربة لتعيين الشد السطحي للسوائل بطريقة عدد القطرات وجد نزول 55 قطرة من السائل معين مقابل 25 قطرة من الماء لنفس الحجم. إذا كانت كثافة السائل تساوي 0.8 غم سم³ في حين أن كثافة الماء تساوي 0.996 غم سم³ عند نفس الظروف. احسب الشد السطحي للسائل إذا كان الشد السطحي للماء يساوي 72 داین سم.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

$$\gamma_1 = \frac{\gamma_2 n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

$$\gamma_1 = \frac{72 \times 0.996 \times 25}{0.80 \times 55} = 40.7 \text{ dynes cm}^{-1}$$

مثال 5-7: عند إجراء تجربة لقياس اللزوجة باستخدام جهاز أوستوالد عند درجة حرارة 20 م°، وجد أن زمن مرور الماء والايثانول في الجهاز تساوي 80 و175 ثانية على التوالي. إذا كانت كثافة الماء والايثانول تساوي 0.998 و0.790 غم سم³ على التوالي ولزوجة الماء عند نفس الدرجة الحرارية تساوي 0.01008 بواز. احسب لزوجة الايثانول.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_1 = \frac{\eta_2 d_1 t_1}{d_2 t_2} = \frac{0.01008 \times 0.79 \times 175}{0.998 \times 80}$$

مثال 6-7: في تجربة لقياس لزوجة السوائل باستخدام جهاز أوستوالد، وجد أن جريان الماء يستغرق 1.52 دقيقة في حين أن سائل آخر كثافته تساوي

0.80 غم سم⁻³ يستغرق 2.25 دقيقة للمرور عند 20°م. احسب اللزوجة النسبية واللزوجة المطلقة للسائل اذا كانت كثافة الماء عند 20°م تساوي 0.9982 غم سم⁻³ ولزوجة الماء المطلقة تساوي 1.005 سنتي بوايز.

$$\frac{\eta}{\eta_2} = \frac{t_1 d_1}{t_2 d_2} = \frac{0.80 \times 2.25}{0.9982 \times 1.52} = 1.184$$

$$\eta_1 = 1.184 \times 1.005 = 1.19 \text{ centipoise}$$

لذلك فان اللزوجة النسبية للسائل تساوي 1.184 واللزوجة المطلقة تساوي 1.19 سنتي بوايز.

مثال 7-7: اذا كانت لزوجة السائل تساوي 1.2×10^{-3} و 0.834×10^{-3} كغم م⁻¹ ثا⁻¹ عند 20 و 40°م على التوالي. احسب طاقة تنشيط الجريان للايثانول.

$$\log \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.834 \times 10^{-3}} = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{313.15 - 293.15}{313.15 \times 293.15} \right]$$

$$E_a = 13855.4 \text{ J mol}^{-1} = 13.855 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 7-8: أي من الجزيئات الآتية قطبية. اذا كانت الجزيئة قطبية عين اتجاه عزم ثنائي القطب من الطرف الموجب الى الطرف السالب.

أ- فلوريد الهيدروجين.

ب- الكلوروفورم.

ج- الاستيلين.

د- البروم.

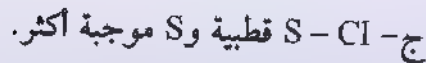
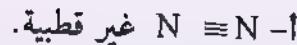
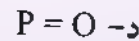
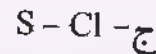
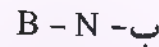
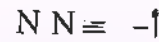
أ- فلوريد الهيدروجين قطبي. مركز الشحنة الموجبة موجود الى اليسار من الشحنة السالبة.

ب- الكلوروفورم قطبي. جميع الأواصر قطبية. مركز الشحنة الموجبة موجود فوق مركز الشحنة السالبة.

ج- الأواصر في الاستيلين قطبية ولكنها قليلة القطبية ومركز الشحنة الموجبة ومركز الشحنة السالبة في مركز الجزيئة.

د - البروم ليس قطبي

مثال 7-9: أي من الأواصر قطبية في الجزيئات الآتية، وإذا كانت قطبية أي ذرة فيها موجبة أكثر.



الفصل الثامن

CHAPTER EIGHT

اتزانات الأطوار

Phase Equilibria

الفصل الثامن

اتزانات الأطوار

Phase Equilibria

Introduction	1-8 المقدمة
Stability of phases	2-8 استقرارية الأطوار
Equilibrium in Phases	3-8 التوازن في الأطوار
Phase boundaries	4-8 حدود الطور
Phases equilibrium diagrams	5-8 مخططات اتزان الأطوار
Phase diagram of Water System	6-8 مخطط الاطوار لنظام الماء
Phase Diagram for Carbon Dioxide system	7-8 منحنى الأطوار لنظام ثاني اوكسيد الكربون
Phases diagram of helium dioxide system	8-8 منحنى الأطوار لنظام الهليوم
Phase Rule	9-8 قاعدة الأطوار
Degree of Freedom	1-9-8 عدد درجات الحرية
Number of Components	2-9-8 عدد المكونات
Phases numbers	3-9-8 عدد الأطوار
Derivation the Phase rule	10-8 اشتقاق قاعدة الطور
Applications of Phase	11-8 تطبيقات قاعدة الطور
Examples	امثلة

الفصل الثامن

إتزانات الأطوار

Phase Equilibria

1-8 المقدمة : Introduction

يعرف الطور بأنه ذلك الجزء من النظام الذي يتصف بالتجانس كيميائيا وفيزيائيا، وينفصل عن باقي الأجزاء المتجانسة الأخرى من النظام بواسطة حدود سطحية واضحة.

لغرض التعرف على حالة النظام فمن الضروري تعيين قيم بعض متغيرات الحالة وفي الأقل يجب أن نعرف الحد الأدنى من متغيرات الحالة التي بحاجة إلى تعيين كي يمكن تحديد النظام وهذا يعتمد على طبيعة النظام، مثلاً إذا أخذنا 1000 سم³ من الماء النقي في وعاء وكانت درجة حرارته 298 كلفن وتحت ضغط 1 جو نلاحظ أن الشد السطحي والحجم النوعي ومعامل الانكسار لنماذج مختلفة منه تحمل القيمة نفسها تحت شروط معينة، أي أن كل الخصائص الكيميائية المختلفة (متغيرات الحالة الأخرى) تبقى غير متغيرة، وإذا أخذنا الكمية نفسها من الماء وكانت بتماس مع بخار الماء عند درجة حرارة 298 كلفن فإن ضغط البخار يأخذ قيمة ثابتة مقدارها 23.8 ملم زئبق وتبقى هذه القيمة ثابتة مادام الطوران موجودين معا عند ثبوت درجة الحرارة، وأن بالإمكان تغير حالتي الطورين أو حالة النظام بصورة تامة عند تغير قيمة متغير واحد فقط هو درجة الحرارة. أما كيفية تحديد الحد الأدنى من المتغيرات المطلوبة فهذا سوف يتم النظر إليه خلال هذا الفصل مع شرح مفصل لأنواع من الأطوار.

8-2 استقرارية الأطوار Stability of phases

عندما تكون المادة في حالة اتزان فإن الجهد الكيميائي لعينة من هذه المادة يكون متشابهاً لجميع الأجزاء. لكي نتأكد من ذلك دعنا نفترض العكس فعندئذ يكون الجهد الكيميائي في نقطة ما مساوياً إلى μ_1 وفي نقطة ثانية مساوياً إلى μ_2 وعند انتقال كمية معينة من المادة مقدارها dn من النقطة الأولى إلى النقطة الثانية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن التغير في دالة كيبس (dG) سيكون مساوياً إلى $(-d\mu_1)$ في النقطة الأولى و $(+d\mu_2)$ في النقطة الثانية وعليه سيكون التغير الكلي:

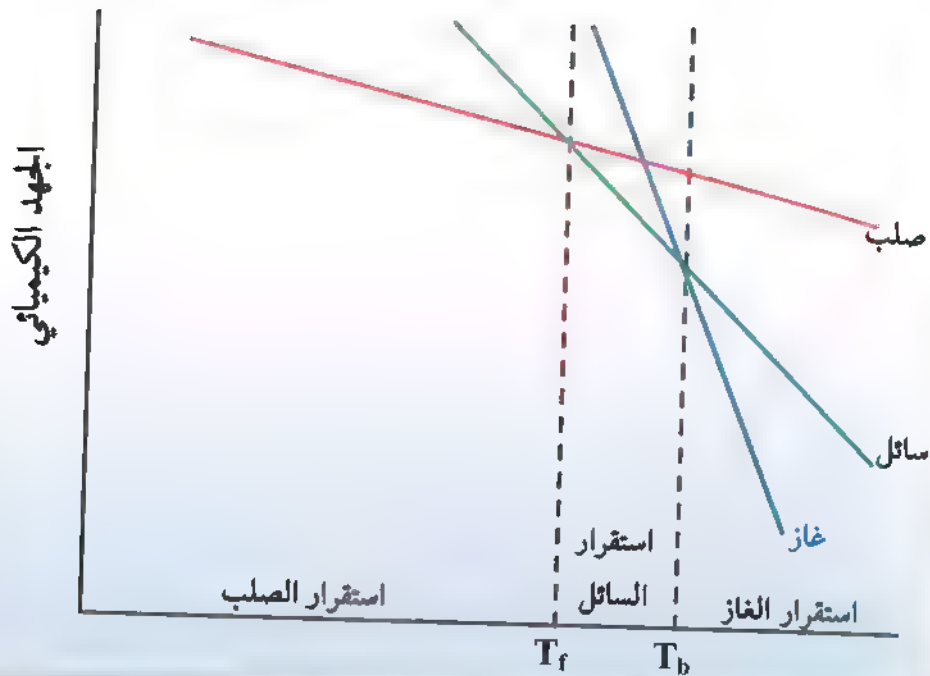
$$dG = (\mu_{(2)} - \mu_{(1)})dn \quad 8-1$$

وتأسيساً على ذلك فإنه في حالة كون الجهد الكيميائي $\mu_{(1)}$ أكبر من الجهد الكيميائي $\mu_{(2)}$ فإن الانتقال من النقطة (1) إلى النقطة (2) سيكون تلقائياً (لوجود نقصان في دالة كيبس) وهذا يعني أن المادة ليست في حالة اتزان. وعليه فإنه في حالة الإتزان يجب أن يكون:

$$\mu_{(2)} = \mu_{(1)} \quad 8-2$$

وفي الشكل 8-1 والذي يعبر عن التغير في الجهد الكيميائي بتغير درجة الحرارة، نلاحظ أن الطور الذي يكون الجهد الكيميائي فيه أقل هو الأكثر استقراراً في درجة حرارة معينة إذا كان الجهد الكيميائي للطور السائل $\mu_{(l)}$ عند درجة حرارة وضغط معينين مثلاً أقل من الجهد الكيميائي للطور الصلب $\mu_{(s)}$ والطور الغازي (البخاري) $\mu_{(g)}$ ليكون بذلك الطور السائل هو الأكثر استقراراً وعند انخفاض درجة الحرارة سيرتفع $\mu_{(l)}$ فوق $\mu_{(s)}$ (لاحظ الشكل 8-1) وبذلك يكون الطور الصلب هو الأكثر استقراراً والعملية الطبيعية لذلك هي عملية

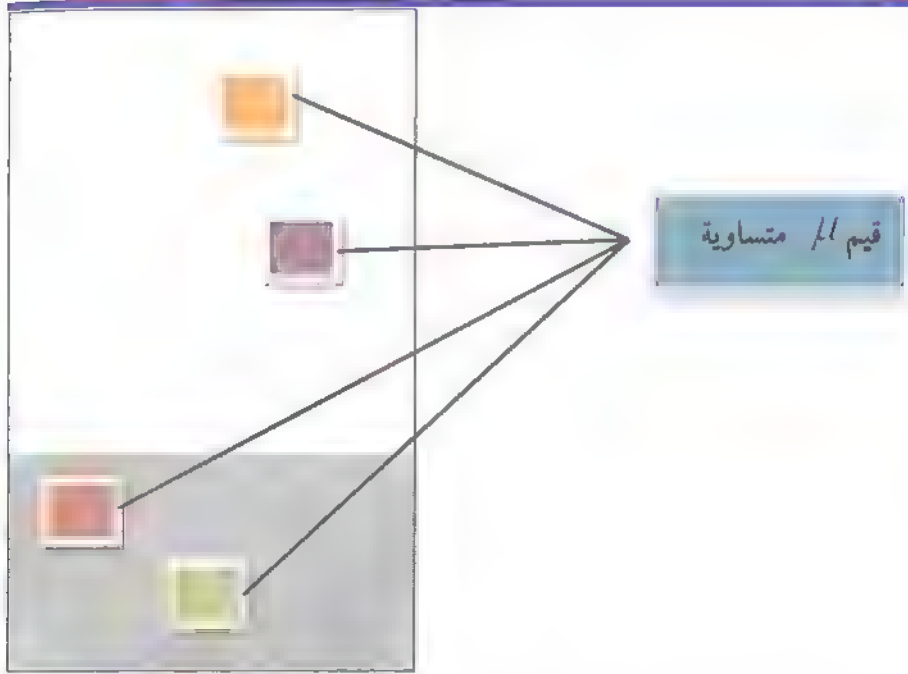
التجمد ويحصل العكس عند ارتفاع درجة يتحول الطور السائل إلى الطور الغازي (البخاري) بصورة تلقائية.



درجة الحرارة / T

شكل 8-1 تغير الجهد الكيميائي مع درجة الحرارة للطور الغازي والسائل والصلب

من النتائج التي تم الحصول عليها من القانون الثاني للثرموديناميك هو أنه عند الإتزان فإن الجهد الكيميائي للمادة هو نفسه في جميع أجزاء المادة وبغض النظر عن عدد الأطوار الموجودة، لذا فإن الجهد الكيميائي للطور السائل والجهد الكيميائي للطور الصلب متساويان عند الإتزان بين الطورين وكذا في مناطق الطور المختلفة.



شكل 8-2 الجهد الكيميائي للطورين الصلب والسائل في حالة الإتزان

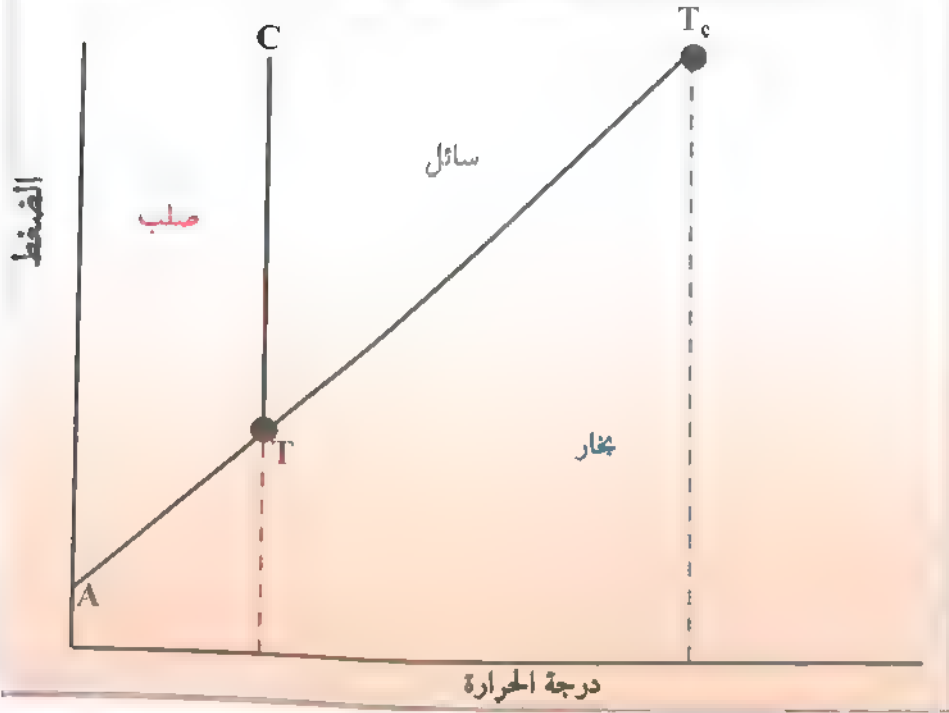
يوضح الشكل 8-3 مناطق الضغط ودرجة الحرارة بصورة عامة واستقرارية الأطوار المختلفة فيها. أن الطور يكون مستقراً في منطقة معينة تكون درجة الحرارة والضغط فيها قيم محددة وعند تغير أحد العوامل (درجة الحرارة أو الضغط) تبدأ عملية انتقال الطور إلى الطور الآخر.

8-3 التوازن في الأطوار: Equilibrium in Phases

يعني المفهوم العام للتوازن عدم حصول تغير في النظام وفي لغة الترموديناميك يعني عدم تغير خصائص المادة مع الزمن علماً بأن وجود حالة الإتزان العام لا يمكن التوصل إليه بسبب التغيرات المستمرة سواء في النظام أو في المحيط ولغرض فهم التوازن في الأطوار.

دعنا نقوم بدراسة حالة التوازن في نظام بسيط يتكون من مكون واحد.

يمثل الشكل 8-3 رسماً لبيان الأطوار السائل والصلب والبخار وتمثل النقطة (T) النقطة الثلاثية أي وجود الأطوار الثلاثة في حالة إتزان.



شكل 8-3 رسم بياني الأطوار

ويمثل الخط (T, T_c) الإتزان بين الطورين الغازي والسائل والخط TC يمثل خط الإتزان بين الطورين السائل والصلب ويمثل الخط TA خط الإتزان بين الطورين الغازي والصلب.

4-8 حدود الطور Phase boundaries

إن رسم الطور Phase diagram لأي مادة يوضح مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن تتواجد عندها الأطوار المختلفة في حالة اتزان. إن الخطوط أو المنحنيات الموضحة بالشكل 8-3 تفصل مناطق الأطوار بعضها عن البعض

الأخر وتسمى حدود الطور Phase boundaries. إن هذه الخطوط أو المنحنيات تمثل قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن يتواجد بها كل طورين في حالة اتزان. هنالك عدة خطوط أو منحنيات بالشكل 8-3 وهي TT_c و TA و TC .

الخط أو المنحنى TT_c هو الحد الفاصل ما بين الطورين السائل والبخار حيث يتواجد الطوران وعلى طول الخط بحالة اتزان فيما بينهما، وكل نقطة من نقاط هذا الخط أو المنحنى تمثل ضغطاً معيناً ودرجة حرارة محددة يتواجد عندهما الطوران في حالة اتزان يسمى هذا المنحنى أو الخط بمنحنى أو خط الضغط البخاري.

الخط أو المنحنى TA يمثل الخط أو المنحنى التالي وهو الخط أو المنحنى الفاصل ما بين الطورين الصلب والبخار، وعلى طول الخط أو المنحنى يتواجد الطوران في حالة اتزان.

الخط أو المنحنى TC يمثل خط أو منحنى الإلتزان ما بين الطورين الصلب والسائل. هنالك أهمية خاصة لميل المستقيم TC ، فإذا كان الميل سالباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام الماء) فهذا يعني أن نقطة انصهار الثلج تنخفض عند زيادة الضغط، وهذا ما معروف بالنسبة للماء حيث أنه يتمدد عند التجمد، أما إذا كان الميل موجباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام ثاني أوكسيد الكربون) فهذا يعني أن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة ارتفاع درجة الانصهار وهذه هي الخاصية العامة لجميع السوائل (عدا الماء) حيث أن حجمها يتقلص عندما تتجمد.

لا يمكن بأي حال من الأحوال الوصول إلى درجة الغليان عندما يتم تسخين السائل في اناء محكم الاغلاق ولذلك فإن الضغط البخاري يرتفع كلما

ارتفعت درجة الحرارة ونتيجة لذلك فإن كثافة البخار المتكون تزداد كلما ازداد الضغط البخاري. كثافة السائل تقل كذلك في نفس الوقت نتيجة لتمدد السائل بارتفاع درجة الحرارة ويستمر ذلك (ازدياد كثافة البخار ونقصان كثافة السائل) إلى أن يتم تساوي الكثافتين. حيث يزال الفاصل ما بين السائل والبخار وبذلك لا يمكن التمييز ما بين البخار والسائل. ويحصل ذلك عند درجة الحرارة الحرجة Temperature Critical. تتمثل النقطة الحرجة بالنقطة T_c الموضحة بالشكل 3-8. أن الضغط الناتج عند النقطة الحرجة يسمى بالضغط الحرج Critical pressure ويرمز له بالرمز P_c . عند الدرجة الحرجة وفوقها يتكون طور واحد ومتماثل يسمى السائل الحرج Super - critical ويملاً الأثناء حيث لا يبقى أي وجود للطور السائل.

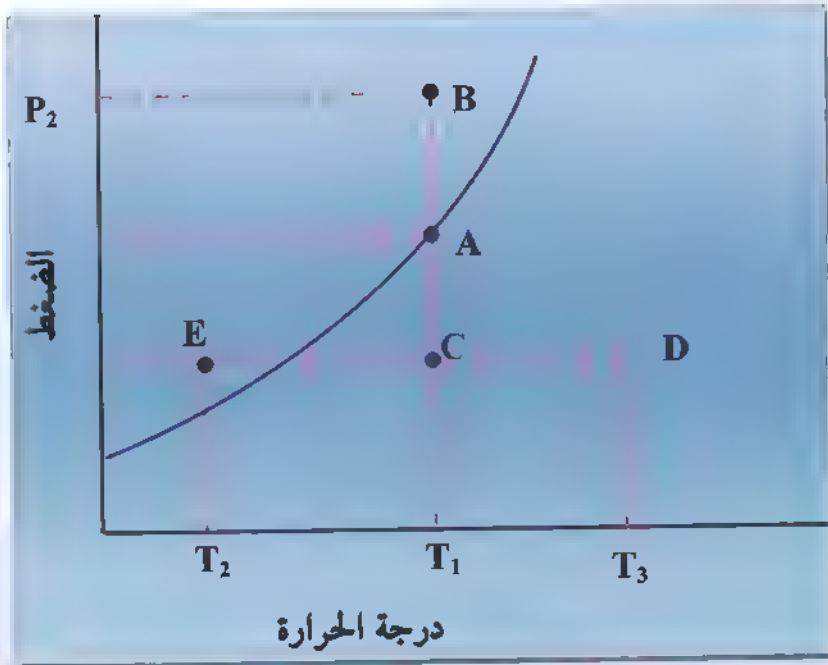
الخطوط أو المنحنيات الثلاثة التي تم ذكرها سابقاً وهي T_c و T_A و T_C تتقاطع في النقطة T وهذه النقطة تسمى النقطة الثلاثية Triple Point. في هذه النقطة تكون الأطوار الثلاثة، الصلب والسائل والبخار، في حالة اتزان. تكون هنالك قيمة محددة للضغط ودرجة الحرارة ولا يمكن تغيير أي منهما ولو بمقدار صغير جداً وفي حالة حصول التغير فإن أحد هذه الأطوار سيختفي.

5-8 مخططات اتزان الأطوار: Phases equilibrium diagrams

الشكل 4-8 يمثل مخطط اتزان طورين افتراضي حيث يوجد فيه السائل باتزان مع بخاره يكون عدد الأطوار في هذا النظام يساوي اثنان ($P = 2$) وعدد المكونات يساوي واحد ($C = 1$). من تطبيق قاعدة الأطوار نستنتج بأن عدد درجات الحرية يساوي واحد ($F = 1$). الشكل 4-8 يمثل منحنى بسيط للضغط البخاري المشبع للسائل. إذا أخذنا النقطة A على المنحنى وهي نقطة يتواجد فيها السائل والبخار معاً في حالة اتزان وفيها درجة الحرارة تساوي T_1 وضغطه

البخاري P_1 ، إن زيادة الضغط البخاري من P_1 إلى P_2 مع بقاء درجة الحرارة ثابتة عند T_1 (النقطة B) يؤدي إلى تكثف البخار وبذلك يتحول النظام إلى نظام ذي طور واحد وهو الطور السائل، تحصل العملية نفسها لو ابقينا الضغط ثابتاً عند P_1 وقمنا بخفض درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 (النقطة E). أما إذا تم خفض الضغط البخاري إلى النقطة C حيث تغير الضغط من P_1 إلى P_3 مع بقاء درجة الحرارة ثابتة عند T_1 فإن السائل سوف يغلي ويتحول النظام إلى طور واحد وهو الطور البخاري. تحصل الظاهرة نفسها إذا تم زيادة درجة الحرارة من T_1 إلى T_3 (النقطة D) مع إبقاء الضغط ثابتاً عند P_1 .

نستنتج من ذلك أن بقاء الطورين في حالة اتزان مع بعضهما يحصل فقط عندما تكون هنالك درجة حرارية معينة مقابل ضغط محدد وفي حالة بقاء أي من هذين المتغيرين ثابتاً وتغير لمتغير الآخر يعني اختفاء أحد الطورين.



شكل 4-8 مخطط اتزان طورين افتراضي

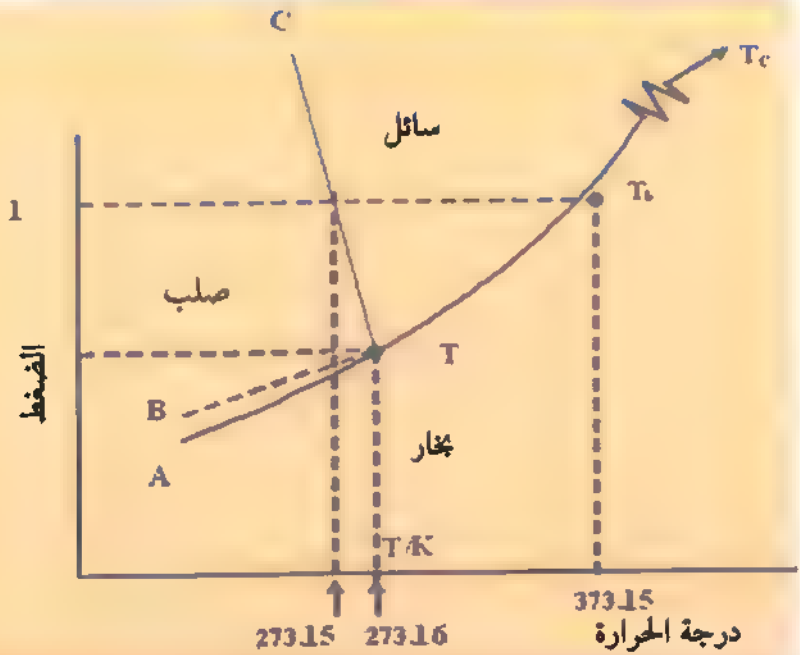
Phases diagrams of Water System : منحنى الأطوار لنظام الماء : 8-6

الشكل 8-5 يمثل منحنى الأطوار لنظام الماء (لم يتم الالتزام بالمقياس في الرسم وذلك لتوضيح بعض النقاط المهمة والتي تقع بعيدة عن بعضها البعض).

هنالك مساحات واضحة ومعلمة تخص البخار والسائل والصلب وهي تمثل مناطق وجود هذه الأطوار لوحدها ($P = 1$). هنالك منحنيات تفصل هذه الأطوار عن بعضها البعض وهي تمثل حدود الطور (الخطوط الصلبة) وهي تمثل طورين في حالة اتزان فيما بينهما ($p = 2$).

المنحنى TT_c يمثل الخط البخاري للماء وهو يمثل الحد ما بين الطورين السائل والبخار وفي نهايته يصل إلى درجة الحرارة الحرجة T_c . الدرجة الحرجة للماء تكون عند 647.30 كلفن وتحت ضغط 218.3 جو حيث يوجد عندها طور واحد ومتماثل ويسمى السائل الحرج Super Critical حيث لا توجد أي حدود ما بين الطورين السائل والبخار.

المنحنى TA يمثل منحنى تسامي الثلج وهو يفصل ما بين الطور الصلب والطور البخاري.



شكل 5-8 مخطط الأطوار لنظام الماء

يمثل امتداد المنحنى TT_c إلى النقطة B (المنحنى TB) منحنى الحالة شبة المستقرة metastable بين الماء فوق المبرد (المبرد الخارق) Super cooled water وبخاره، وهو أقل استقراراً من المنحنى TA حيث أن الماء السائل يوجد بدرجة حرارية 271.15 كلفن (-2م)، وإذا ما تم القاء بلورات ثلج صغيرة في هذا النظام فإن السائل فائق التبريد سينجمد وينخفض ضغطه البخاري إلى حد المنحنى TA (يتحول من الحالة الأقل استقراراً إلى الحالة الأكثر استقراراً). في عملية التبريد الخارق Super cooling Process يتم تبريد الماء إلى درجة حرارة تصل إلى 9.4 كلفن بدون أن يتجمد. اكتشفت هذه العملية لأول مرة من قبل

العالم فهرنهايت (1686 - 1736) وذلك عام 1724.

المنحني TC يمثل منحني اتزان صلب- سائل ويوضح كيفية تغير نقطة انصهار الصلب بتغير الضغط. إن ميل هذا المنحني سالباً في نظام الماء وهذا يوضح بأن نقطة الانصهار للثلج تنخفض بزيادة الضغط وهذا ما تفسره حقيقة أن الماء السائل يشغل حجماً أقل من الثلج الصلب. أن مثل هذه الحالة غير شائعة بالنسبة للسوائل الأخرى وتعد شاذة وهناك القليل من المواد لكي يكون ميل المنحني TC فيها سالباً مثل البزموت والكالسيوم.

عند امتداد المستقيم TC إلى الأعلى وعند الضغوط العالية جداً يتكون الثلج بأشكال بلورية مختلفة وتسمى بظاهرة الأشكال المتعددة Polymorphism (وهي مشتقة من الكلمة الاغريقية حيث أن Pollor تعني عدة و Morphism تعني شكل وبذلك فإن الكلمة تعني عدة أشكال). تتكون عند الضغوط العالية ستة أنواع من الثلج حيث يتكونان النوع الأول عند 218.3 جو في حين أن النوع الثاني والثالث يتكون عند ضغط أعلى من 2000 جو والشكل البلوري الرابع للثلج يتكون عند ضغط ما بين 3000- أكثر من 6000 جو والشكل الخامس يتكون عند ضغط أعلى من ذلك. تمتاز هذه الأنواع من الثلج بدرجة انصهارها العالية حيث أن درجة انصهار الثلج من النوع السادس تنصهر عند 373.15 كلفن ولكنه لا يتواجد إلا عند ضغط عال جداً (أكثر من 8000 جو).

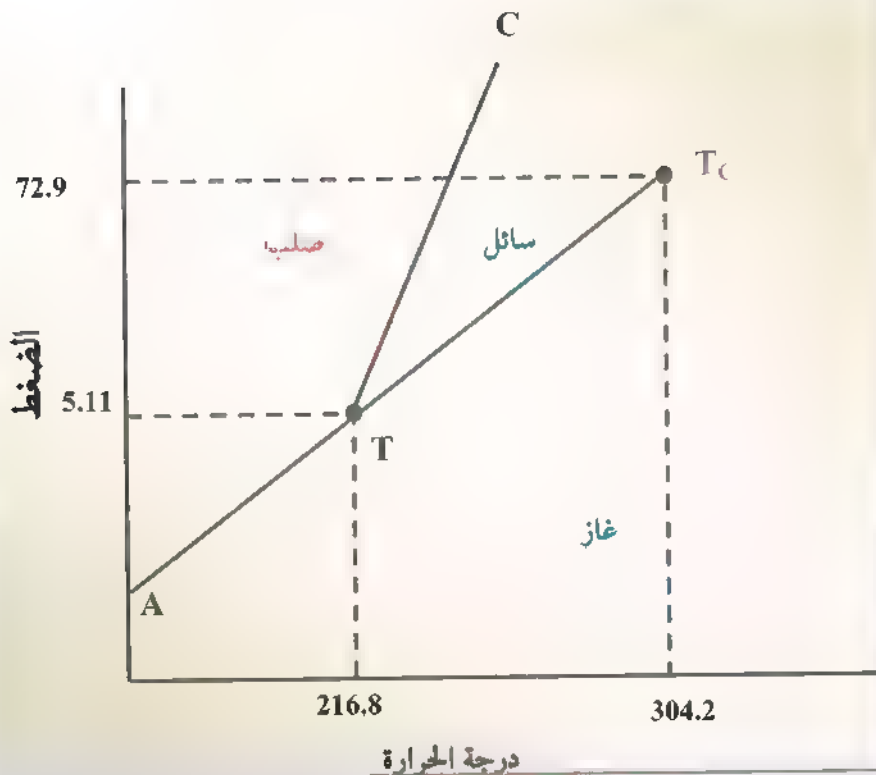
8-7 منحني الأطوار لنظام ثاني أكسيد الكربون

Phase Diagram for Carbon Dioxide system

عندما نتفحص الشكل 8-6 الذي يمثل رسم الطور لثاني أكسيد الكربون بصورة دقيقة نلاحظ اختلافاً واضحاً بينه وبين الشكل 8-5 ونقاط الاختلاف هي:

1 ان النقطة الثلاثية (T) تقع في منطقة ضغط مرتفع عن تلك الموجودة في رسم الطور لنظام (ثلج - ماء - بخار) حيث أنها تكون في ضغط 5.11 جو ودرجة حرارة 216.16 كلفن وهذا يعني أن ثاني أكسيد الكربون الصلب يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة (يتسامى)، وفي حالة واحدة فقط يمكنه المرور بالحالة السائلة إلا وهي، عندما يكون الضغط أكثر من 5.11 جو.

2- المنحنى الذي يكون فيه الطور الصلب مع الطور السائل في حالة اتزان (TC) يميل نحو اليمين أي أن ميل المنحنى موجباً، وهذا يعني أن الزيادة في الضغط ترفع درجة انصهار ثاني أكسيد الكربون الصلب.



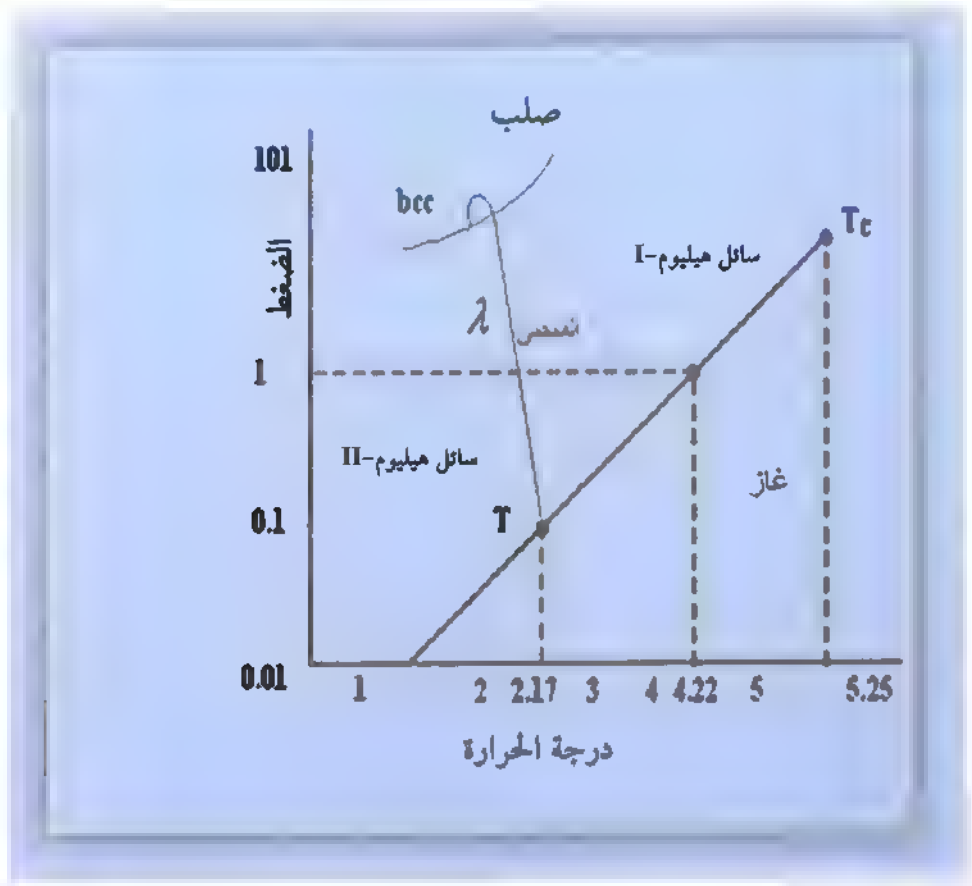
شكل 6-8 مخطط الأطوار لنظام ثاني أكسيد الكربون

8-8 منحنى الأطور لنظام الهيليوم :

Phases diagram of helium dioxide system

الشكل 7-8 يمثل مخطط الأطور لنظام الهيليوم. يلاحظ أن الهيليوم يتصرف بصورة غير اعتيادية حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جداً. يتميز مخطط الأطور لهذا النظام بالآتي:

- 1- لا يتواجد الطور الصلب والطور الغازي في حالة اتزان إطلاقاً.
- 2- للهيليوم النقي منحنى اتزان ما بين طورين سائلين (سائل - سائل) ويسمى هذا الخط بخط λ (lambda line) وأن الهيليوم (He-I) يتصرف كسائل اعتيادي.
- 3- السائل الآخر وهو هيليوم (He-II) ويسمى السائل الخارق - Super fluid ويسمى كذلك لأنه ينساب بدون لزوجة.
- 4- هنالك شكلان بلوريان من صلب الهيليوم وهي الربط المغلف السداسي Hexagonal closed packing ويرمز له بالرمز (Hcp) والشكل البلوري الآخر هو المكعب مركزي الجسم Body - centered cubic ويرمز له بالرمز (bcc)



شكل 7-8 رسم الطور للهليوم

9-8 قاعدة الاطوار Phase Rule

اكتشفت معادلة قاعدة الأطوار أول مرة من قبل العالم ويلارد كيبس في عام 1878، ونظراً لنشرها في مجلة غير مشهورة فقد بقيت هذه المعادلة قيد النسيان حوالي عشرين سنة. ان هذه المعادلة تعطي العلاقات بين عدد درجات

الحرية (F) Degree of Freedom لنظام يحتوي على مجموعة متزنة من المكونات
(C) Components مع عدد أطوار (P) Phases الموجودة في النظام.
تنص قاعدة الأطوار Phases rule على أن:

(عدد درجات الحرية (F) Number of freedom وعدد الأطوار (P)
Number of Phases وعدد المكونات (C) Number of components في
نظام موجود في حالة اتزان تام ترتبط فيما بينها بالعلاقة الآتية):

$$F = C - P + 2$$

$$8 - 3$$

ولاجل الإيضاح لابد من القيام بتعريف بعض التعابير التي ورد ذكرها
قبل الدخول في تفاصيل هذه القاعدة.

8-9-1 عدد درجات الحرية: Degree of Freedom

لقد ذكرنا في الفصول السابقة بأن هنالك نوعين من الخصائص يمكن
بواسطتها وصف الطور في النظام (أي نظام) وأحدى هذه الخصائص تسمى
بالخصائص الشاملة (Extensive Properties) وهذا النوع من الخصائص يعتمد
على كمية الطور مثل وزن الطور وحجمه، أما النوع الثاني من الخصائص
فيسمى بالخصائص المكثفة أو المركزة (Intensive Properties) وهذا النوع من
الخصائص لا يعتمد على كمية الطور وتكون قيمة الخاصية متساوية سواء للطور
بكامله أو لاي جزء منه مثل الكثافة ودرجة الحرارة ومعامل الانكسار، وهذا
النوع الأخير هو الذي يهمنا عند توضيح درجات الحرية حيث أن عدد درجات
الحرية يعني عدد المتغيرات المكثفة التي يمكنها اختيارها بصورة مستقلة لكي
نتمكن بواسطتها تعريف النظام تعريفا كاملا و من ثم تصبح قيم المتغيرات
المكثفة الأخرى ثابتة، فمثلا بإمكاننا تحديد حالة نظام يتكون من سائل الماء فقط

عند قيم محددة لدرجة حرارة الماء وضغطه لانه في درجة حرارة وضغط معينين سوف تكون لسائل الماء قيم ثابتة لخصائصه المركزة مثل الشد السطحي ومعامل الانكسار والكثافة، او بمعنى اخر انه بالامكان وصف العينة وصفا كاملا عندما نحدد اية خاصيتين من الخواص المكثفة لسائل الماء.

نستنتج من ذلك أن عدد درجات الحرية للنظام المتزن يعني أقل عدد من المتغيرات المكثفة التي يمكن تغييرها بصورة مستقلة دون أن يحصل تغير في عدد أطوار هذا النظام.

8-9-2 عدد المكونات : Number of Component

يمكن تعريف عدد المكونات بأنه أقل عدد من المواد الكيميائية القابلة للتغير بصورة مستقلة والموجودة في أطوار النظام المختلفة. فمثلاً في نظام السائل وبخاره والذي يوجد فيه طوران هما الطور السائل والطور البخاري فان هذا النظام يحتوي على مكون واحد بينما في حالة نظام المحلول الذي يحتوي على مذاب وبخار المذيب فان النظام له طوران وكذلك مكونان وهنالك معادلة يمكن بواسطتها حساب عدد المكونات وهي:

$$C = N - R$$

$$8 - 4$$

حيث N تمثل العدد الكلي للمواد الكيميائية الموجودة في النظام و R تمثل عدد التوازنات الكيميائية والنسب المتكافئة بين بعض الاصناف التركيبية في النظام اما في حالة المحاليل الايونية فان المعادلة 8-4 ستتحور إلى الشكل الاتي:

$$C = N - R - 1$$

$$8 - 5$$

8-9-3 عدد الأطوار: Phases numbers

لقد تطرقنا في مقدمة هذا الفصل إلى تعريف الطور وأوضحنا بأنه يمثل ذلك الجزء من النظام المتجانس فيزيائياً وكيميائياً في كل جزء من أجزائه، وتفصله عن الأطوار الأخرى حدود واضحة ومتميزة سميت بحدود الطور Phase boundaries. مثلاً وجود قطعة من الثلج في قدح من الماء تكون معالم القطعة واضحة وكذلك حدودها التي تفصلها عن الماء وهي تمثل الطور الصلب الذي توجد لديه حدود تفصله عن الطور السائل.

يوصف النظام بأنه متجانس Homogenous system إذا كان النظام يتكون من طور واحد فقط، أما النظام الذي يتكون من أكثر من نظام فيسمى نظام غير متجانس Heterogeneous system. ولتوضيح كيفية التعرف وبصورة صحيحة على عدد الأطوار دعنا نتفحص الأمثلة التوضيحية الآتية:

- 1- الثلج يمثل طوراً واحداً إذا كان على شكل قطع صغيرة أو كبيرة، ولكن في حالة وجود عدد من الأشكال البلورية المختلفة من الثلج لا يمكن عدّها طوراً واحداً ولكن كل شكل بلوري منها يمثل طوراً واحداً.
- 2- وجود ملح الطعام في الماء يمثل طوراً واحداً متجانساً بالرغم من احتوائه على أيون الصوديوم وأيون الكلور والماء.
- 3- وجود خليط من الغازات تامة الامتزاج تعد طوراً غازياً واحداً.
- 4- خليط السوائل تامة الامتزاج يعد طوراً واحداً.
- 5- خليط السوائل عديمة الامتزاج تكون أكثر من طور وعدد الأطوار فيها يساوي عدد الحدود الفاصلة بين الأطوار زائد واحد.
- 6- المحاليل المتجانسة للمواد الصلبة المختلفة تكون طوراً واحداً بغض النظر

عن المركبات الكيميائية التي تكونها.

7- كل شكل بلوري خاص من المواد الصلبة ويشكل طوراً واحداً في حالة تشابه التركيب الكيميائي أو اختلافه، فمثلاً كل صورة بلورية من صور الكبريت تكون طوراً مستقلاً عن الشكل البلوري الآخر.

إن عملية تحديد عدد المكونات يتطلب معرفة عدد الأنواع الكيميائية (عدد المركبات الكيميائية) الموجودة في النظام وهو في حالة الإيزان أولاً ثم بعدها يجب معرفة عدد المعادلات الكيميائية التي تربط بين هذه المكونات وكذلك يتطلب معرفة العلاقة بين تراكيز المكونات الكيميائية. لغرض التعرف على كيفية حساب ذلك دعنا نتفحص الأمثلة الآتية:

أ- عند إذابة ملح الطعام في الماء تكون لدينا أربعة مركبات كيميائية وهي:



توجد هنالك حالة اتزان ما بين كمية NaCl المتفككة وكذلك عدد الأيونات المتكونة من Na^+ , Cl^- وهنالك توازن آخر وهو أن عدد أيونات Na^+ يجب أن يساوي دائماً عدد أيونات Cl^- وبذلك فإن العدد الكلي للمكونات في هذا النظام يساوي:

$$C = 4 - 1 - 1 = 2$$

$$8 - 6$$

هنالك رأي علمي يقول بأن الماء الموجود في هذا النظام يمكن أن يكون أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وكذلك أيونات الهيدروكسيل (OH^-) لكن بالطريقة نفسها يمكن اختزال عدد اثنين منها لأن هنالك اتزاناً ما بين تفكك جزيئات الماء وتكوينها لهذين المركبين الكيميائيين وكذلك هنالك تساوي فيما بين تركيزهما:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$8 - 7$$

وبذلك فإن إضافة العدد اثنين نتيجة لوجود H_3O^+ و OH^- في النظام يحتم اختزال اثنين كذلك وبذلك تكون النتيجة النهائية صفراً.

ب- عند خلط كميات من غازات لا تتفاعل مع بعضها البعض مثل الهيليوم والهيدروجين والاركون، فإن هذا الخليط يكون بحالة اتزان دائماً بغض النظر عن تركيز أي مكون من مكونات هذا النظام لذا فإن العدد للمكونات في هذا النظام يساوي ثلاثة.

ج- عند خلط كمية من الغازات مع بعضها البعض وكانت هذه الغازات تتفاعل مع بعضها البعض مثل خلط كمية مع غاز الهيدروجين وغاز اليود وغاز يوديد الهيدروجين. إن هذا النظام يحتوي على ثلاثة مركبات كيميائية وهي H_2 و I_2 و HI ، ولكن هذه المركبات ترتبط فيما بينها بالمعادلة الكيميائية الآتية:



وهذا يعني أن ثابت الإلتزان K يساوي:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad 8 - 9$$

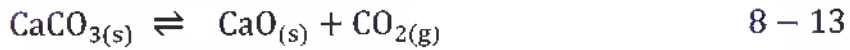
وكذلك فإن:

$$[H_2] = [I_2] \quad 8 - 10$$

أي أن تركيز الغازين متساو وبذلك فإن العدد الكلي لمكونات مثل هذا النظام متساوي:

$$C = 3 - 1 - 1 = 1 \quad 8 - 11$$

د- في النظامين المتوازنين الآتين:



يعبر عن ثابت الإيزان للتفاعل الأول المعادلة 8-12 كما يأتي:

$$K = [\text{NH}_3][\text{HCl}] \quad 8 - 14$$

كما أن المكونين HCl و NH_3 متساويان بالتركيز:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}] \quad 8 - 15$$

وبذلك فإن العدد الكلي للمكونات يساوي:

$$C = 3 - 1 - 1 = 1 \quad 8 - 16$$

أما النظام المذكور بالمعادلة الثانية المعادلة 8-13، فإن ثابت الإيزان يعبر عنه

بالآتي:

$$K = [\text{CO}_2] \quad 8 - 17$$

لا يمكن لهذا النظام أن يعامل مثل معاملة النظام الأول (نظام كلوريد

الأمونيوم) لأنه بالرغم من أن عدد مولات CaO يساوي عدد مولات CO_2

ولكن تركيزهما غير متساو، وبذلك فإن العدد الكلي لمكونات هذا

النظام يساوي:

$$C = 3 - 1 = 2 \quad 8 - 18$$

8-10 اشتقاق قاعدة الطور: Derivation the Phase rule

لقد عرفنا عدد درجات الحرية F بأنها أقل عدد من المتغيرات المركزة

(المكثفة) التي يمكن تغييرها بصورة مستقلة دون أن يحصل تغير درجات الحرية

سيساوي المجموع الكلي للمتغيرات المستقلة ينقص منه عدد المتغيرات المعروفة للنظام (عدد معادلات الإيزان التي تربط المتغيرات المستقلة).

إذا افترضنا وجود نظام بمكون واحد وله طوران، فعند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن الجهد الكيميائي للطورين متساو:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \dots \mu_1^{\rho} \quad 8-19$$

وبذلك سيكون لدينا معادلات متشابهة للمعادلة 8-20 لكل مكون من المكونات الموجودة في النظام وهذا يعني بأن المعادلات الآتية ستمثل الجهد الكيميائي لنظام يتكون من عدد C من المكونات:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \dots \mu_1^{\rho} \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = \dots \mu_2^{\rho} \\ \mu_3^{\alpha} &= \mu_3^{\beta} = \mu_3^{\gamma} = \dots \mu_3^{\rho} \end{aligned} \quad 8-20$$

$$\begin{aligned} &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\beta} = \mu_C^{\gamma} = \dots \mu_C^{\rho} \end{aligned} \quad 8-21$$

إن وجود عدد C من المكونات يعني بأننا يمكن أن نتعرف على تركيب النظام بصورة تامة بواسطة (C-1) من التركيز إذا كان التعبير عن هذه التراكيز بواسطة الكسر المولي أو النسبة الوزنية وذلك لأن التركيز الآخر المتبقي يمكن التعرف عليه بصورة تلقائية عند معرفة البقية حيث أن:

$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots + \chi_n = 1 \quad 8-22$$

وإذا كان النظام مكون من P من الأطوار فيجب أن يكون تعبير التركيز يساوي $[P(C-1)]$ ، إذا أضفنا تعبيرين آخرين وهما درجة الحرارة والضغط فإن العدد الكلي للمتغيرات سيصبح $[P(C-1) + 2]$. وبالعودة للمعادلة 8-21 فإننا نحتاج إلى $(P-1)$ من المعادلات لوصف حالة النظام، فلو كان لدينا طوران لكون واحد في حالة اتزان فلا توجد سوى علاقة اتزان واحدة فقط بينهما وإذا كان لدينا عدد 2 من المكونات فإن العدد الكلي لمعادلات الإتنان سيساوي $[P(C-1)]$ وبذلك فإن عدد درجات الحرية F سيساوي:

$$K = [P(C - 1) + 2] - [C(P - 1)] \quad 8 - 23$$

وبذلك فإن:

$$F = C - P + 2 \quad 8 - 24$$

11-8 تطبيقات قاعدة الطور: Applications of Phase rule

إن وصف نظام يتكون من غاز نقي يتطلب تحديد متغيرين وهما درجة الحرارة والضغط أو درجة الحرارة والتركيز أو الضغط والتركيز ومن تحديد المتغيرين يمكن حساب المتغير الآخر من معادلة الحالة، وهذا يعني بأن عدد درجات الحرية يساوي اثنين وعند حساب ذلك من تطبيق قاعدة الطور نرى بأنها تساوي اثنين:

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \quad 8 - 25$$

ويسمى مثل هذا النظام بنظام ثنائي المتغير Bivariant system.

إذا كان لدينا نظام ذي مكون واحد وبطورين وبجالة اتزان (اتزان طور سائل مع طور البخار) فهناك حاجة إلى تحديد متغير واحد فقط لوصف النظام مثل درجة الحرارة أو الضغط وذلك لأن تحديد أحد المتغيرين يجعل من تحديد

المتغير الثاني تلقائياً وذلك لوجود ضغط ذو كمية محدودة مقابل كل درجة حرارية، وهذا يعني بأن عدد درجات الحرية يساوي واحد. عند تطبيق قاعدة الطور على مثل هذا النظام يعطي قيمة F وتساوي واحد:

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad 8 - 26$$

ويسمى مثل هذا النظام بنظام أحادي المتغير univariant system

عند النقطة الثلاثية لنظام يتكون من مكون واحد فهذا يعني وجود ثلاثة أطوار في حالة اتزان، وبهذه الحالة لا يمكن تغيير أي متغير وإذا ما تم ذلك فإن حالة الإلتزان بين الأطوار الثلاثة ستختفي ويختفي معها أحد الأطوار. هذا يعني أن عدد درجات الحرية يساوي صفراً عند تطبيق قاعدة الطور نرى بأن F تساوي صفر.

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0 \quad 8 - 27$$

ويسمى مثل هذا النظام بالنظام غير المتغير Invariant system

نستنتج من الأمثلة أعلاه بأنه كلما زاد عدد الأطوار في النظام كلما قل عدد درجات الحرية كما نستنتج بأن عدد درجات الحرية للنظام ذي المكون الواحد يتراوح ما بين صفر واثنين.

الجدول 8-1 يمثل عدد المكونات والقيمة الصغرى والقيمة العظمى لعدد الأطوار وعدد درجات الحرية.

جدول 8-1 العلاقة بين عدد المكونات وعدد الأطوار وعدد درجات الحرية

عدد المكونات C	القيمة الصغرى لعدد الأطوار P_{min}	القيمة العظمى لعدد الأطوار P_{max}	القيمة الصغرى لعدد درجات الحرية F_{min}	القيمة العظمى لعدد درجات الحرية F_{max}
1	1	3	0	2
2	1	4	0	3
3	1	5	0	4
4	1	6	0	5

أمثلة الفصل الثامن

مثال 8-1: احسب الجهد الكيميائي للثلج وللماء السائل عند زيادة الضغط من 1 بار الى 2 بار عند صفر درجة مئوية. كثافة الثلج والماء السائل تحت نفس الظروف تساوي 0.917 و 0.999 غم سم³.

$$\Delta\mu = \frac{M\Delta P}{\rho}$$

$$\Delta\mu_{(ice)} = \frac{18 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^5}{917} = 1.97 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu_{(water)} = \frac{18 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^5}{999} = 1.80 \text{ J mol}^{-1}$$

مثال 8-2: احسب رياضياً مقدار تأثير الضغط على درجة غليان السائل.

$$\Delta V_{vap} = V_{m(g)} - V_{m(l)} \approx V_{m(g)}$$

وبتطبيق قاعدة تورنتون (كما سيتم توضيحها في الفصول القادمة

ان شاء الله)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{85}{24.4 \times 10^3} = 3.48 \times 10^3 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$= 0.0348 \text{ atm K}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = 28.7 \text{ K atm}^{-1}$$

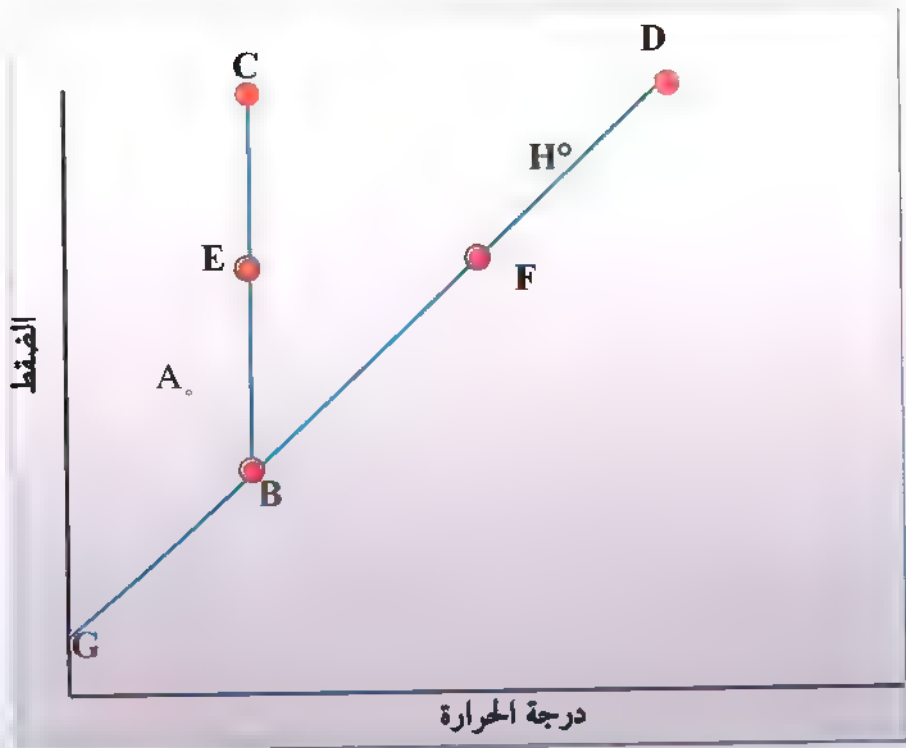
لذا فان الزيادة بالضغط بمقدار 0.1 جو نتوقع ارتفاع درجة الغليان بمقدار

3 درجات مطلقة تقريباً

مثال 3-8: إذا ما تعرضت يد الإنسان للاحتراق بماء مغلي بدرجة حرارة 100 م او ببخار الماء بنفس الدرجة الحرارية (100 م)، أي نوع من هاتين الحالتين تسبب حرقاً أكبر؟ ولماذا؟.

الاحتراق ببخار الماء عند 100 م يكون أكبر لان تحول بخار الماء الى سائل بالدرجة الحرارية نفسها يعطي حرارة قدرها 40.7 كيلو جول مول⁻¹.

مثال 4-8: المخطط الآتي يمثل منحنى الاطوار للمادة x:



أ- ماهي الاطوار الموجودة في النقاط A و E و F و H و B.

ب- حدد النقطة الحرجة والنقطة الثلاثية.

ج- حدد المنحني الذي يفصل بين طورَي الصلب والغاز.

د- ماذا يحصل لو تم رفع درجة الحرارة وبثبوت الضغط في النقطة A.

أ- A: صلب، E: صلب، F: سائل + غاز، H: سائل، B: صلب + سائل + غاز.

ب- النقطة الحرجة هي D والنقطة الثلاثية هي B.

ج- المنحني B G

د- المادة الصلبة تنصهر أولاً ثم تتبخر بعد ذلك.

مثال 5-8 ضغوط التسامي للكلور الصلب في درجات مختلفة هي كما يأتي:

352 باسكال في -112°C

35 باسكال في -126.5°C

والضغوط البخارية للكلور السائل في درجات حرارية مختلفة كما يأتي:

1590 باسكال في -110°C

7830 باسكال في -80°C

احسب ما يأتي:

1- انثالبي التسامي

2- انثالبي التبخر

3- انثالبي الانصهار

4- درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية

من المعلوم ان علاقة الانثالبي بدرجة الحرارة والضغط هي كما يأتي:

$$\Delta H = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

1- لحساب حرارة الانصهار ΔH_{sub}

$$\begin{aligned} \Delta H_{sub} &= 2.303 \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} \\ &= \frac{2.303 \times 8.314 \times 161.15 \times 146.65}{14.5} \log \frac{352}{35} \\ &= 3104 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

وذلك فان حرارة التسامي = 4.31 كيلو جول مول⁻¹

2- يمكن حساب حرارة التبخر ΔH_{vap} كما يأتي:

$$\begin{aligned} \Delta H_{vap} &= \frac{2.303 \times 8.314 \times 173.15 \times 193.15}{20} \log \frac{7830}{1590} \\ &= 22.1 \text{ كيلو جول مول}^{-1} \end{aligned}$$

3- يمكن حساب حرارة الانصهار بعد ان عرفنا حرارة التسامي وحرارة التبخر حسب العلاقة الآتية:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}$$

$$31.4 - 2.1 = 9.3 \text{ كيلو جول مول}^{-1}$$

4- في حالة الصلابة:

$$\begin{aligned} 2.303 \log P_{(solid)} &= 2.303 \log 532 \frac{31400}{8.314} \left(\frac{1}{173.15} - \frac{1}{T} \right) \\ &= 29.300 - \frac{37.77}{T} \end{aligned}$$

وفي حالة السيولة

$$2.303 \log P_{(liquid)} = 2.303 \log 1590 + \frac{22100}{8.314} \left(\frac{1}{173.15} - \frac{1}{T} \right)$$

$$= 2.723 - \frac{2658}{T}$$

وفي النقطة الثلاثية تكون الضغوط متساوية وعلية:

$$29.300 - \frac{3777}{T} = 22.723 - \frac{2658}{T}$$

ومن العلاقة اعلاه يمكن إيجاد:

$$T = 107.1 \text{ } ^\circ\text{K} = -103 \text{ } ^\circ\text{C}$$

أي ان درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية تساوي -103 م

مثال 8-6: اذا علمت بان الضغط البخاري لثاني اوكسيد الكربون في حالة الصلبة والحالة السائلة يعبر عنه حسب المعادلات الآتية:

$$\log (P_{solid}) = 11.986 - \frac{1360}{T}$$

$$\log (P_{solid}) = \frac{9.729}{T} - 874$$

احسب درجة الحرارة والضغط عند النقطة الثلاثية لثاني اوكسيد الكربون.

عند النقطة الثلاثية يكون الضغط البخاري لحالة الصلبة مساوي للضغط البخاري لحالة السيولة.

$$P_{(solid)} = P_{(liquid)}$$

وبذلك وباستخدام المعادلات اعلاه نحصل على:

$$11.986 - \frac{1360}{T_{(t,p)}} = 9.729 - \frac{874}{T_{(t,p)}}$$

حيث ان $T_{(t,p)}$ تمثل درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية.

$$T_{(t,p)} = 215.3K$$

وبذلك فان درجة الحرارة في النقطة الثلاثية = 3-215 كلفن

$$\log (P_{t,p}) = 11.986 - \frac{1360}{T}$$

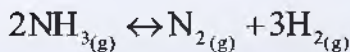
حيث ان $P_{(t,p)}$ يمثل الضغط عند النقطة الثلاثية فلذلك.

$$P_{(t,p)} = 4.70 \times 10^5 \text{ pa}$$

من النتيجة نلاحظ ان الضغط عند النقطة الثلاثية هو اكبر من 1 جو (10×1.33 باسكال) لان ثاني اوكسيد الكربون لا يمكن ان يكون سائلا في الضغط الجوي الاعتيادي.

مثال 7-8: احسب عدد المكونات لنظام غازي يحتوي على غازات الهيدروجين والنروجين والامونيا.

تكون حالة التوازن في هذا النظام كما ياتي:



وفق ذلك فان N يساوي 3 و R يساوي 1، وعليه:

$$C = N - R$$

$$C = 3 - 1 = 2$$

أي ان عدد المكونات يكون 2 وبذلك يمكن ان يحضر هذا النظام بوجود غاز الامونيا واي من الغازين الاخرين اما اذا كانت النسبة ما بين H و N هي 1:3 فان R يساوي 2 نتيجة للعلاقة المتكافئة وعليه:

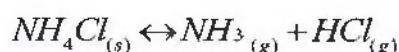
$$C = N - R$$

$$C = 3 - 2 = 1$$

ويكون بذلك عدد المكونات 1 ويمكن تحضير هذا النظام من الامونيا فقط.

مثال 8-8: احسب عدد المكونات لنظام يحتوي على غازي كلوريد الهيدروجين والامونيا وعلى كلوريد الامونيا الصلب.

في هذا النظام يوجد طوران هما الطور الصلب والطور الغازي والتوازن الكيميائي في هذا النظام هو:



ولوجود توازن واحد فان $R = 1$ وعليه فان:

$$C = N - R$$

$$C = 3 - 1 = 2$$

إن عدد المكونات يساوي 2 اما في حالة احتفاظ النظام بنسبة 1:1 في تركيز غازي الامونيا وكلوريد الهيدروجين ففي هذه الحالة تكون R تساوي 2 وعدد المكونات سيكون مساويا لواحد.

مثال 8-9: ماهو اكبر عدد من الاطوار التي يمكن ان توجد في حالة توازن في درجة حرارة وضغط ثابتين.

أ- نظام ذو مكون واحد

ب- نظام ذو مكونين

ج- نظام ذو ثلاثة مكونات

أ-

$$F = C - P + 2$$

$$0 = 1 - P + 2$$

$$P = 0$$

ب-

$$0 = 2 - P + 2$$

$$P = 4$$

ج-

$$0 = 3 - P + 2$$

$$P = 5$$

مثال 8-10:

أ- محلول مشبع من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) مع وجود زيادة من الملح يغلي في وعاء مغلق. احسب عدد الأطوار وعدد المكونات الموجودة فيه. ما هو عدد درجات الحرية؟

ب- في حالة كون المحلول المذكور غير مشبع احسب الأطوار وعدد المكونات وعدد درجات الحرية وعرفها.

أ- ان عدد المكونات = 2

وهما: H_2O و Na_2SO_4

اما عدد الاطوار فيساوي 3 وهي:

الملح الصلب، المحلول السائل، والبخار وذلك لان المحلول في حالة غليان وفي وعاء مغلق.

يمكن حساب عدد درجات الحرية حسب المعادلة:

$$F = C - P + 2$$

$$= 2 - 3 + 2$$

$$= 1$$

وفي هذه الحالة يتم تغير الضغط فيجب أيضا تغير درجة الحرارة وذلك للحفاظ على غليان المحلول والعكس صحيح أيضا.

ب- ان عدد المكونات = 2

وهما: H_2O و Na_2SO_4

اما عدد الاطوار فيساوي 2 وهما:

- المحلول السائل والبخار.

- اما عدد درجات الحرية

$$P = 2 - 2 + 2$$

$$= 2$$

وفي هذه الحالة يمكن ان يتم تغير كمية الملح المذاب والضغط مع تغير مناسب في درجة الحرارة لكي نحافظ على الغليان.